Abegg's Handbuch der

Anorganischen Chemie IV. 3.



Zweiter Teil B







Handbuch
der
Anorganischen Chemie

in vier Bänden

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. E. Abel, Wien; Prof. Dr. F. B. Ahrens †; Prof. Dr. E. Baur, Zürich; Prof. Dr. G. Bodländer †; Dr. A. Bondi, Wien; Prof. Dr. J. v. Braun, Frankfurt (Main); Prof. Dr. B. Brauner, Prag; Dr. J. F. Brislee, Liverpool; Dr. R. Burian, Brünn; Priv.-Doz. Dr. H. Carlsohn, Leipzig; Dr. A. Chilesotti, Brescia; Prof. Dr. E. Cohen, Utrecht; Prof. Dr. H. Danneel, Münster; Dr. H. M. Dawson, Leeds; Dr. D. Deutsch †; Prof. Dr. F. G. Donnan, London; Prof. Dr. K. Drucker, Leipzig; Dr. E. Einecke, Kiel; Dr. L. Engel, Berlin; Prof. Dr. K. Fischbeck, Tübingen; Prof. Dr. H. Großmann, Berlin; Dr. F. Halla, Wien; Dr. W. Heller, Paris; Prof. Dr. W. Herz †; Prof. Dr. W. Hinrichsen †; Dr. K. Hofmann, Milwaukee (U.S.A.); Priv.-Doz. Dr. J. Holluta, Brünn; Dr. R. Jacoby, Berlin; Dr. W. Jander, Würzburg; Prof. Dr. A. Kötz, Göttingen; Prof. Dr. A. Kurtenacker, Brünn; Prof. Dr. H. Ley, Münster; Dr. G. Lindau, Dresden; Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden; Prof. Dr. W. Marckwald, Berlin; Prof. Dr. Julius Meyer, Breslau; Prof. Dr. R. J. Meyer, Berlin; Prof. Dr. A. Miolati, Padua; Dr. M. Mugdan, München; Prof. Dr. W. Palmaer, Stockholm; Dr. H. Pick, Aussig a. E.; Dr. E. Rabinowitsch, London; Dr. A. Reid, Darmstadt; Dr. E. Roehrich, Berlin; Prof. Dr. P. Rohland †; Prof. Dr. A. Rosenheim, Berlin; Dr. G. Rudorf, London; Prof. Dr. F. Ruß, Wien; Prof. Dr. O. Sackur†; Dr. R. Schaller, Jena; Prof. Dr. R. Schenck, Münster; Dr. G. Schikorr, Berlin; Dr. P. Schoenmaker, Zaandam; Dr. W. Schütz, München; Dr. A. Schulze, Berlin; Dr. A. Siemens, Göttingen; Prof. Dr. H. v. Steinwehr, Berlin; Dr. G. Veszi, Budapest; Prof. Dr. P. Walden, Rostock; Prof. Dr. J. Walker, Edinburgh; Prof. Dr. F. Weigert, Leipzig; Dr. H. Wohlwill, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg

weiland Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Breslau

Dr. Fr. Auerbach und **Dr. I. Koppel**

weiland Regierungsrat, Mitglied des Reichs-Gesundheitsamts — Berlin

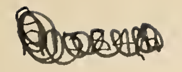
---

Vierter Band

Dritte Abteilung, zweiter Teil B

1 9 3 5

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG



Die

Elemente der achten Gruppe

des periodischen Systems

Zweiter Teil B

Verbindungen des Eisens

Bearbeitet von

A. Bondi, H. Carlsohn, E. Einecke, W. Heller
W. Jander, A. Kurtenacker, G. Lindau, A. Reid
E. Roehrich, A. Siemens

Aus Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie

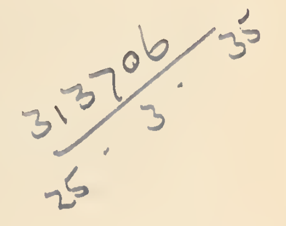
Vierter Band

Dritte Abteilung, zweiter Teil B

Herausgegeben von

Dr. I. Koppel
Berlin

Mit 198 Figuren im Text und 2 Tafeln



1 9 3 5

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

 Printed in Germany by
August Pries - J. B. Hirschfeld, Leipzig

Vorwort

Die sachlichen und persönlichen Schwierigkeiten bei der Bearbeitung des Eisens für dies Handbuch konnten wesentlich gemindert und gemildert werden durch die Verteilung des gesamten Stoffes auf zwei Teilbände, die nebeneinander bearbeitet und in Lieferungen ausgegeben wurden.

Teilband A behandelt: Eisenatom, Herstellung und Eigenschaften des Metalles, Geschichte, Vorkommen und Technologie des Eisens, alle Legierungen sowie die intermetallischen und pyrogenen (nicht salzartigen) Verbindungen, die nach ihrer Natur und Untersuchungsmethodik zu den Legierungen gehören. — Alle Verbindungen des Eisens (mit Ausnahme der soeben erwähnten) sind dem jetzt abgeschlossenen Teilband B zugewiesen, der außerdem noch die analytische Chemie sowie einen Abschnitt über die katalytischen Wirkungen des Eisens enthält.

Wie in den älteren Teilen dieses Handbuches sind auch hier die Verbindungen jeder Wertigkeitsstufe gesondert behandelt; diese aus rein chemischen Gesichtspunkten erwachsene Ordnung findet neuerdings in den Lehren vom Atombau und den Bindungsarten wesentliche Stützen. Die komplexen Cyanide von Fe^{II} und Fe^{III} wurden zu einem besonderen Abschnitt vereinigt; hierdurch gewinnt die Schilderung der einfachen Ferro- und Ferrisalze an Geschlossenheit, während Eigenart und Wechselbeziehungen der einzelnen Gruppen der Komplexcyanide anschaulicher hervortreten. — Eine Zusammenfassung aller kolloiden Verbindungen in gewohnter Weise war beim Eisen besonders berechtigt, weil der große Umfang der Forschungen an Fe_2O_3-Solen nur von bewanderten Kennern dieses Gebietes zu bewältigen war. — Bei der Anordnung des Stoffes innerhalb der Hauptabschnitte wurde die bewährte Reihenfolge nur dann durchbrochen, wenn sie innere Zusammenhänge gestört hätte.

Die Ziele, welche sich die Begründer dieses Handbuches setzten (vgl. Vorwort zu Bd. II, 2), sind auch heute noch erstrebenswert; nur mußten sie sinngemäß dem jeweiligen Stand der Forschung angepaßt werden. In den letzten zwei Jahrzehnten ist das rein chemische wie das physikochemische Tatsachenmaterial in immer steigendem Maße angewachsen; neben die physikalische Chemie ist die chemische Physik getreten, die die anorganische Chemie vielleicht noch stärker befruchtet als jene. Dieser Entwicklung mußte nicht nur im Umfang des mitgeteilten Stoffes, sondern auch in einer verfeinerten Art seiner Darbietung Rechnung getragen werden.

Um ein leicht faßliches, klares und lebendiges Bild vom heutigen Stande unserer Kenntnisse der Eisenverbindungen zu geben, wurden neben den scharf gegliederten Beschreibungen der einzelnen Stoffe und ihrer Umsetzungen auch zahlreiche Übersichten und vergleichende Darstellungen geboten, in denen der Zusammenhang zwischen den Einzelerscheinungen hergestellt und die aus diesen ableitbaren Gesetzmäßigkeiten zu erfassen gesucht wurden. Insbesondere ist auch Wert darauf gelegt worden, Fragen allgemeiner Natur, die an Eisenver-

bindungen anknüpfen, so eingehend darzustellen, daß die Gesamtprobleme, die die heutige Forschung beschäftigen, deutlich erkennbar werden.

Die Durchführung dieser Aufgaben forderte verstärkte Mitwirkung des Herausgebers und stellte an die Arbeitskraft und Ausdauer der Mitarbeiter ungewöhnliche Anforderungen. Es ist mir daher eine besondere Freude, nach vollendetem Werke den Herren A. Bondi-Wien, H. Carlsohn-Leipzig, E. Einecke-Kiel, W. Heller-Paris, W. Jander-Würzburg, A. Kurtenacker-Brünn, G. Lindau-Dresden, A. Reid-Darmstadt, E. Roehrich-Berlin und A. Siemens-Göttingen auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen zu dürfen.

Berlin, im Oktober 1934. **I. Koppel.**

Inhaltsverzeichnis[1].

---

1) Doppel- und Komplexverbindungen sind bei den darin enthaltenen Eisensalzen angeführt.

Seite

Seite

Komplexe Cyanide des Eisens (H. Carlsohn) . . . . B 465

Seite

Katalyse durch Eisen in heterogenen Systemen

Verbindungen des Eisens.

Übersicht und Anordnung.

Die Wertigkeitsstufen des Eisens im Zusammenhang mit seiner Stellung im periodischen System werden beim „Eisenatom" in Teil A behandelt.

Die weitaus größte Zahl aller Eisenverbindungen läßt sich von Fe^{II} und Fe^{III} ableiten und demnach in die „Ferro"- und „Ferri"-Verbindungen einreihen. Als gesicherte Wertigkeitsstufe ist außerdem Fe^{VI} in den „Ferraten" festgestellt, dagegen ist die Existenz von Fe^{IV} und Fe^{V} noch höchst fraglich, und recht unbegründet erscheinen die Angaben über Verbindungen von Fe^{VIII} (siehe bei „Eisen-per-oxyde", S. B. 423 und 432).

Die Ableitung der „Roussinschen Salze" von einem einwertigen Eisen ist bereits früher erwogen und neuerdings stark befürwortet worden; dementsprechend sollen die Carbonyle und Nitrosyle des Eisens als Abkömmlinge eines nullwertigen Eisens zu betrachten sein.

Wie in den früheren Bänden dieses Handbuches werden auch hier die einzelnen Wertigkeitsstufen gesondert behandelt. Dabei ergeben sich jedoch gewisse Schwierigkeiten, die eine strenge Durchführung dieses Grundsatzes untunlich erscheinen lassen.

Da die Legierungen des Eisens mit den Metallen und einigen Metalloiden ihrer Eigenschaften und der experimentellen Behandlung wegen vom metallischen Eisen nicht wohl zu trennen sind, so mußten auch die intermetallischen Verbindungen sowie die nicht salzartigen (pyrogenen) Metalloidverbindungen (mit H, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ti, Zr, C, B, Te, Se und S) in Teil A behandelt werden, obwohl eine geringe Anzahl von ihnen (z. B. FeS, FeP usw.) auch bei den Ferro- und Ferriverbindungen zwanglos unterzubringen war.

Ferner schien es ratsam, auch die Gleichgewichte des Eisens und seiner Oxyde mit Gasphasen, also die Reduktions-Oxydations- und Cementationsgleichgewichte dem Eisenmetall anzuschließen, während die Darstellung der Oxyde und ihre übrigen Eigenschaften in Teil B behandelt werden.

Der enge Zusammenhang aller komplexer Eisencyanidverbindungen untereinander, ihre geringe Ähnlichkeit mit den normalen Ferro- und Ferrisalzen und der bedeutende Umfang des von ihnen bekannten Tatsachenmaterials machten es wünschenswert, diese Klasse in einem besonderen Abschnitt des Teiles B zu behandeln; für die übrigen Komplexverbindungen schien eine ähnliche Abtrennung nicht geboten.

Besondere Schwierigkeiten brachte die Einordnung der Roussinschen Salze und der Carbonyle. Da die Ansichten über die Wertigkeitsstufe des Eisens in diesen

Verbindungen noch keineswegs übereinstimmen, so durfte hier, wo objektive Berichterstattung erste Pflicht war, eine — wenn auch nur äußerliche — Entscheidung nicht getroffen werden, und so sind die Roussinschen Salze als Anhang der Ferrosalze behandelt worden, weil sie genetisch mit den Nitroso-Ferroverbindungen in enger Beziehung stehen, während Carbonyle und Nitrosyle zu keiner bestimmten Wertigkeitsstufe gerechnet werden.

Die Kolloidchemie der Eisenverbindungen wird, wie bei allen übrigen Elementen, in einem besonderen Abschnitt behandelt; ebenso werden auch alle katalytischen Wirkungen des Eisens und seiner Verbindungen zusammengefaßt, um eine Zersplitterung des Stoffes zu vermeiden.

Verbindungen des zweiwertigen Eisens.

Ferroverbindungen.

W. Jander-Würzburg.

Allgemeines.

Die Verbindungen des zweiwertigen Eisens sind seit sehr langer Zeit bekannt. Während man einzelne Salze, wie z. B. das Ferrosulfat, den Vitriol oder das Schwefeleisen schon im Altertum erwähnt findet, hängt die Erkenntnis, daß es sich hier um eine besondere Oxydationsstufe handelt, eng mit den Anfängen der neueren Chemie zusammen. Scheele scheint als erster die beiden verschiedenen Salzreihen des Eisens voneinander unterschieden zu haben. Mit aller Schärfe hat Richter im Jahre 1793 die Erkenntnis darüber gewonnen und sie auch ausgesprochen. Später brachte das Studium des zwei- und dreiwertigen Eisens die zuerst aufgestellte Theorie, daß ein Element nur eine einzige Wertigkeitsstufe besitzt, mit zu Fall und die entgegengesetzte der wechselnden Valenz zur Geltung.

Allgemeine Bildungs- und Darstellungsweisen.

Die Stellung der Ferroform zwischen Metall und dreiwertigem Eisen bringt es mit sich, daß man zu seiner Darstellung sowohl vom Metall als auch von Ferriverbindungen ausgehen kann. Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, zur Bereitung der verschiedenen Salze die in der Natur vorkommenden Verbindungen des zweiwertigen Eisens, besonders das Ferrosulfid und das Ferrocarbonat, zu wählen.

Darstellungsreaktionen in Lösung.

Behandelt man metallisches Eisen mit einer nicht oxydierenden Säure, wie Fluß-, Salz-, Bromwasserstoff-, verdünnte Schwefelsäure usw., so entsteht stets eine Ferroverbindung. Ein Übergang zu dreiwertigem Eisen ist bei der Darstellung nicht zu befürchten, solange noch überschüssiges Eisen vorhanden ist; denn sollte sich etwa durch den Sauerstoff der Luft etwas $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gebildet haben, so wird es sofort nach der Gleichung

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot}$$

durch Eisen wieder reduziert. Ist kein überschüssiges Eisen mehr vorhanden, so muß man — besonders in neutraler Lösung — für Ausschluß von Luft sorgen, um Oxydation zu dreiwertigem Eisen zu vermeiden. In sauren Lösungen besteht die Gefahr der Oxydation nicht so sehr (siehe S. B 10).

Eine Reduktion von $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ gelingt in allen den Fällen mehr oder weniger schnell, in denen das Reduktionspotential des angewandten Reduktionsmittels größer ist als das einer Ferro-Ferrisalzlösung. Selbstverständlich darf hierbei der Unterschied beider nicht zu klein sein. Denn das Potential hängt ja nicht nur von den gewählten Stoffen, sondern im hohen Maße auch von den Konzentrationen beider Oxydationsstufen ab. Es ist bekanntlich das Potential einer Ferro-Ferrisalzlösung:

$$E' = E_0' + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{\cdots}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

und das des reduzierenden Stoffes:

$$E'' = E_0'' + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{höhere Wertigkeitsstufe}]}{[\text{niedere Wertigkeitsstufe}]},$$

wobei E_0' und E_0'' die Normalpotentiale bedeuten. Ist $E' = E''$, tritt Gleichgewicht ein. Dann muß

$$E_0' - E_0'' = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{höhere Wertigkeitsstufe}]\,[Fe^{\cdot\cdot}]^n}{[\text{niedere Wertigkeitsstufe}]\,[Fe^{\cdots}]^n}$$

sein. Man sieht aus dieser Gleichung, daß bei geringen Unterschieden von E_0' und E_0'' nur bei sehr extremen Konzentrationsunterschieden eine Reduktion von $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ einigermaßen quantitativ erfolgen kann. Gewöhnlich tritt dann aber nur ein Gleichgewicht zwischen den reagierenden Stoffen ein, wie das bei $Fe^{\cdots} + J_2$, $Fe^{\cdots} + Ag$, $Fe^{\cdots} + AsO_3'''$ und anderen der Fall ist. Um also eine von $Fe^{\cdots}$ freie Lösung zu erhalten, muß man stärkere Reduktionsmittel anwenden. Die Reduktion gelingt unter Normalbedingungen durch alle Metalle, die unedler sind als Kupfer. Auch Wasserstoffgas sollte anwendbar sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber fast unmerklich, nur bei Benutzung von kolloidem Platin als Katalysator wird dreiwertiges Eisen von Wasserstoff reduziert (Fredenhagen[292]). Außer den Metallen*) kommen praktisch als Reduktionsmittel hauptsächlich SO_2, H_2S und $SnCl_2$ in Frage. Will man eine Ferrosalzlösung erhalten, die frei von anderen Substanzen ist, so wählt man zum Reduzieren am besten reines metallisches Eisen.

Elektrolytische Reduktion von Ferrisalzlösungen kann ebenfalls in saurer Lösung zur Herstellung von Ferrosalzen verwandt werden. Vgl. hierzu den Übergang $Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ (S. B 142) sowie für die Theorie der elektrolytischen Reduktion: Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen (4. Aufl.) S. 570.

Darstellungsreaktionen ohne Lösungsmittel.

Eisenmetall vereinigt sich unmittelbar bei höherer Temperatur mit einigen Metalloiden, wie Jod, Schwefel, Selen, Tellur zu Ferroverbindungen. Die beim Erwärmen der Gemische eintretenden Wärmetönungen sind von Tammann und Schaarwächter[627f]) festgestellt worden. Bei anderen Elementen, wie Cl_2 und F_2, die sofort zu Ferrisalzen führen, oder bei solchen, wie Br_2, die Gemische beider Oxydationsstufen liefern, kann man zu reinen Verbindungen von $Fe^{\cdot\cdot}$ gelangen, wenn man die Wasserstoffverbindungen der Metalloide auf Fe einwirken läßt. Dieser Weg ist natürlich auch für die zuerst genannten Elemente gangbar. Die Einwirkung von O_2 oder H_2O auf Eisen führt nur unter engbegrenzten Bedingungen zu FeO.

Für die Reduktion von Ferri- zu Ferrosalzen verwendet man meist Wasserstoff. Dabei ist jedoch Vorsicht geboten, weil das zuerst gebildete Ferrosalz leicht weiter zu Metall reduziert werden kann.

*) Für analytische Zwecke sind neuerdings Amalgame von Zn, Pb usw. vorgeschlagen worden.

Physikalische Eigenschaften der Ferroverbindungen.

Die Eigenschaften der Verbindungen des zweiwertigen Eisens sind vielfach ähnlich denen anderer zweiwertiger Elemente. Das zeigt schon der ausgesprochene ***Isomorphismus*** seiner Verbindungen mit denen von $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$. Am bekanntesten ist die Isomorphie des grünen monoklinen Vitriols $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ mit den Sulfathydraten von Co^{II}, Mn^{II}, Ni^{II}, Cr^{II}, Mg^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}, die zum Teil mit ihm übereinstimmende Kristallform haben und dann lückenlose Mischkristallreihen bilden; wo die Kristallform abweicht oder wo ein anderer Wassergehalt vorhanden ist, bestehen zwei Mischkristallreihen mit Mischungslücken (Isodimorphie). Noch ausgesprochener ist die Isomorphie der Doppelsalze von der Zusammensetzung $Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, wobei Me^I = K, Rb, Cs, Tl oder NH_4, Me^{II} = Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Mg oder Zn sein kann. Auch die Doppelselenate aller dieser Metalle zeigen Isomorphie, vgl. Tab. S. B 63. Von den wasserfreien Salzen besitzen die gleiche Kristallstruktur die rhomboedrischen Chloride des zweiwertigen Fe, Co, Ni, Mn, Cd, die im NaCl-Gitter kristallisierenden Oxyde des Fe, Ni, Co, Mn und Cd, die rhomboedrischen Carbonate von Fe, Mn, Cd, Co, Mg, Zn, Ca, die im Calcitgitter kristallisieren, und manche andere. Ob alle diese wasserfreien Verbindungen vollständig isomorph sind, d. h. lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden, ist zum Teil noch nicht bekannt. Zum mindesten werden sie nur kleine Mischungslücken zeigen.

Volumen. Es liegen nur einige wenige Bestimmungen des „molekularen Lösungsvolumens" von gelösten Ferrosalzen von Traube[218]) vor.

Der ***Ionenradius*** beträgt in Verbindungen vom NaCl-Typ nach Goldschmidt[576]) 0,83 Å; Pauling[627i]) hat ihn theoretisch zu 0,75 Å berechnet.

Farbe, Lichtabsorption. Das Ferroion ist sowohl in festen Salzen als auch in Lösungen nahezu farblos. Die häufig zu beobachtende grüne Färbung rührt meist von einem kleinen Gehalt an dreiwertigem Eisen her. Nur in sehr dicken Schichten scheinen auch die Lösungen von $Fe^{\cdot\cdot}$ einen kleinen Stich ins Grüne zu besitzen (Peters[247])). Während das Ferroion das sichtbare Licht nicht wesentlich absorbiert, zeigt es eine auffallende Absorption der ultraroten Strahlen. Ein mit Ferrosalzlösung gefüllter Trog ist ein sehr wirksames Mittel, um Lichtstrahlen von dunklen Wärmestrahlen fast vollständig zu befreien (Rußner[341]), Houstoun und Logie[383])). Eine 3 cm dicke Schicht einer 1,25 proz. Ferroammoniumsulfatlösung ließ nur 5,1 Proz. der Gesamtstrahlung einer Glühlampe, dagegen 75 Proz. der Lichtstrahlung durch, während für Wasser die entsprechenden Werte 11 Proz. und 90 Proz. waren. Bei derselben Lösung fanden Houstoun und Logie[383]) für die durchgelassene Energie E bei verschiedenen Wellenlängen

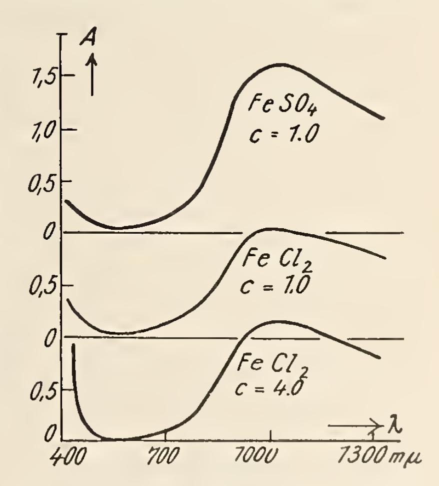


Fig. B 1. Absorptionsspektrum von Ferrosalzlösungen nach Anderson[438b]).

λ	= 499	529	582	624	694
E °/₀	= 68,3	65	77,1	70,2	55,2

λ	= 739	797	899	1070 mμ
E °/₀	= 44,7	24,0	9,4	7,4

wenn für Wasser die Energie jeweilig = 100 gesetzt wurde. Das Absorptionsspektrum von Ferrosalzlösungen von 400—1300 mμ ist von Anderson[438b])

gemessen worden und in Fig. B 1 dargestellt; nach $J = J_0 \cdot 10^{A \cdot c \cdot d}$ bedeutet die Ordinate A den molaren Extinktionskoeffizienten; c = Grammol/Liter, d = Schichtdicken (die Zahlen werden bei den einzelnen Salzen mitgeteilt). Man erkennt, daß das Absorptionsmaximum bei etwa 1000 mμ liegt. Auch Dreisch[627g]) hat an Ferrosulfatlösungen und FeO-Gläsern das gleiche gefunden.

Brechungsvermögen. Aus Messungen an festen Salzen wurde die Atomrefraktion zu 13,38 für Fe^{II} berechnet, wobei für die Molekularrefraktion = $\frac{M(n-1)}{d}$ und für den Brechungsindex n der Mittelwert aus den einzelnen Brechungsindices in den optischen Hauptachsen für die D-Linie eingesetzt wurde (Pope[225, 240])).

Die ***Überführungszahl*** des Ferroions ist von Stepniczka-Marinkovič[451]) bestimmt worden. Er fand in sauren Ferrochloridlösungen bei 1 n 0,300, bei 0,5 n 0,326, bei 0,172 n 0,375. Durch graphische Extrapolation ergibt sich die Überführungszahl bei unendlicher Verdünnung zu 0,414. Die Beweglichkeit des Ferroions wäre danach bei 0,172 n u = 39, bei unendlicher Verdünnung u = 46.

Magnetismus. Sowohl feste Ferrosalze als auch das $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion in Lösung zeigen ausgesprochenen Paramagnetismus. Die Messungen an den einzelnen Salzen werden bei diesen mitgeteilt werden. Die Zahl der Weißschen Magnetonen ist zu 26—27 berechnet worden (Foex[495, 570]), Weiß[530]), Weiß und Foex[655]), Gerlach[523]), Cabrera[475a, 627d])). Nur einzelne sehr fest gebundene Komplexverbindungen sind diamagnetisch, so z. B. das $[Fe(CN_6)]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und das $[Fe(Dipyridyl)_3]^{\cdot\cdot}$ [596]). (Vgl. auch Welo[656])). Das beruht, wie Ladenburg[619]) wahrscheinlich machen konnte, auf Folgendem: Die beiden Eisenionen, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, besitzen eine unvollständige und unsymmetrische Elektronenschale, und zwar ist es nach dem Stonerschen Schema der Elektronenanordnung im Atom die 3_3-Schale, in der sich daher die magnetischen Felder der einzelnen Elektronen nicht aufheben können. Dementsprechend hat das gewöhnliche $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion paramagnetische Eigenschaften. Wird aber durch Komplexbildung die unvollständige Elektronenschale aufgefüllt und damit symmetrisch, so fällt der Paramagnetismus fort. Vgl. Fe-atom, Teil A.

Löslichkeit. Die Salze des zweiwertigen Eisens zeigen im allgemeinen eine Löslichkeit, wie sie auch viele andere zweiwertige Metalle besitzen. Leicht löslich sind die Halogenide, das Nitrat, Sulfat, Thiosulfat und Dithionat, während Hydroxyd, Sulfid, Phosphat, Carbonat und Oxalat sich nur sehr wenig lösen.

Der ***Geschmack*** der Ferroionen ist tintenartig.

Chemische Eigenschaften der Ferroverbindungen.

Das Ferroion hat stark basische Eigenschaften, die, wie es die Regel über die Basizität verschiedener Wertigkeitsstufen desselben Metalles verlangt, stärker als die des Ferriions sind. Es tritt deshalb in einfachen Verbindungen nur als Kation auf. Nur einmal ist es Grube und Gmelin[481]) gelungen, in sehr starken Alkalilaugen bei der anodischen Oxydation von Eisen ein $(FeO_2)''$ nachzuweisen.

Die festen Salze sind bei Luftausschluß beständig; an der Luft oxydieren sie sich oberflächlich bis auf einige Ausnahmen leicht zu Ferrisalzen. Das kann man schon daran erkennen, daß sie mit der Zeit einen gelblichen Überzug von basischen Ferriverbindungen erhalten. Durch Erhitzen werden die Salze der leichtflüchtigen sauerstoffhaltigen Säuren leicht zersetzt, ohne zu schmelzen, während die anderen bei Ausschluß von Sauerstoff beständig sind. Reduktionsmittel überführen die Salze in der Hitze mehr oder weniger schnell in Metall.

Ionenreaktionen (qualitative und quantitative Bestimmung). Ferroionen geben in wäßrigen Lösungen mit Alkalilaugen (bei Ausschluß von Luft)

weiße Niederschläge von $Fe(OH)_2$, die sich durch Oxydation schnell grün oder schwarz färben. Mit Ammoniak erhält man ebenfalls weißes Hydroxyd; die Fällung ist aber nicht quantitativ; bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen bleibt sie überhaupt aus. Man nahm früher an, daß dies, ähnlich wie bei der Nichtfällbarkeit von Mg-Ionen durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, auf der Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniaks durch die NH_4-Ionen des Ammoniumsalzes beruht. Sowohl Weitz und Müller[552]) als auch Verhoeff[546]) konnten aber neuerdings zeigen, daß Ferroionen mit NH_3 in wäßriger Lösung Komplexe von der Zusammensetzung $[Fe(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ und $[Fe(NH_3)_5(H_2O)]^{\cdot\cdot}$ zu bilden vermögen, so daß zum mindesten in der Hauptsache die Löslichkeit des zweiwertigen Eisens in Ammoniak und Ammoniumsalz auf diese Komplexbildungsfähigkeit zurückzuführen ist.

Carbonationen geben schwerlösliches weißes Ferrocarbonat, das in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Ferrobicarbonat ein wenig löslich ist. Sulfidion fällt in neutralen und ammoniakalischen Lösungen schwarzes, in verdünnten Säuren leichtlösliches Ferrosulfid, Cyanidion rotbraunes, im Überschuß des Fällungsmittels lösliches Ferrocyanid, Oxalation gelbes Ferrooxalat. Besonders charakteristisch für das Ferroion sind die Niederschläge, die Ferrocyanid und Ferricyanid hervorrufen, das erste eine weiße Fällung, die durch Oxydation sehr schnell blau wird, das letzte eine blaue von Turnbullsblau. (Näheres hierüber bei den Cyaniden.) Rhodanion gibt im Gegensatz zum Ferriion keine Rotfärbung. Diese Reaktion ist deshalb gut geeignet, um Ferrosalze auf Anwesenheit von Ferrisalz zu prüfen. Eine höchst empfindliche spezifische Reaktion zeigt nach Tschugaeff und Orelkin[450b]) das $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion mit Dimethylglyoxim; beim Kochen der $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung mit diesem Reagens und etwas NH_3 tritt eine rosarote Färbung auf, die noch bei 6×10^{-9} g Fe/ccm erkennbar ist.

Die Reaktionen, die auf dem Übergang zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beruhen, folgen weiter unten.

Die angeführten Reaktionen unterliegen nun zahlreichen Störungen in allen Fällen, wo es sich um Bildung von Komplexen handelt. Außer der Nichtfällbarkeit der bekannten anorganischen Komplexe, wie z. B. Ferrocyanid, sei erwähnt, daß bei Anwesenheit einer Reihe von organischen Verbindungen durch Hydroxyl- oder Carbonation kein Niederschlag erfolgt. So verhält sich: Weinsäure, Traubensäure, Zuckersäure, Glyzerinsäure, Saccharinsäure, ein Zeichen, daß das Ferroion mit ihnen Komplexe gebildet hat. Dagegen sind viele organische Verbindungen, die beim Ferriion eine Fällung verhindern, beim Ferroion wirkungslos, so Glykol, Glyzerin, Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker und andere (Roszkowski[241])).

Die ***quantitative Bestimmung*** von Ferroeisen kann nur auf titrimetrischem Wege erfolgen und beruht auf der leichten Oxydierbarkeit des zweiwertigen Eisens. Da diese eng mit den allgemeinen quantitativen Bestimmungen des Eisens verknüpft sind, brauchen sie hier nur kurz erwähnt zu werden. Näheres siehe bei „Analyse". Die am meisten benutzte Bestimmungsmethode ist die von Margueritte zuerst angewandte Oxydation mit Kaliumpermanganat[57]), vgl. S. B 14; außerdem sind zu nennen die Titration mit Kaliumbichromat (Indikator Diphenylamin), mit Wasserstoffsuperoxyd (Indikator Titanschwefelsäure; Jellinek und Krebs[521])), mit Brom (Manchot[542])) und mit Jod bei Gegenwart von Alkalitartrat (Rupp[296])) oder von Pyrophosphat (Romijn[391])). Auch die potentiometrische Titration mit Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat oder Kaliumbromat ist mit Erfolg angewandt worden (Kolthoff[477, 572, 587]), Hostetter und Roberts[478]), Eppley und Vosburgh[506]), Mulligan[522]), E. Müller[543]), Collenberg und Sandved[571])). Leitfähigkeitsmessungen führen ebenfalls zum Ziele (Edgar[470])).

Über die für $Fe^{\cdot\cdot}$-salze sehr charakteristische Absorption von NO vgl. S. B 98.

Komplexbildung. Die Neigung des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions zur Komplexbildung ist gemäß seiner Wertigkeit im allgemeinen geringer als die des dreiwertigen Eisens. Das geht aus den Ionenreaktionen bei Gegenwart organischer Stoffe (s. oben), aus der Nichtexistenz fester saurer Haloide vom möglichen Typ $H_2[FeCl_4]$, aus der sehr starken Dissoziation der Doppelhaloide in wässeriger Lösung in die Einzelionen und aus der sehr geringen Selbstkomplexbildung von $FeCl_2$ im Gegensatz zu $FeCl_3$ hervor. Anderseits darf aber nicht vergessen werden, daß manche Komplexe des zweiwertigen Fe stabiler sind als die des dreiwertigen. Hier wäre besonders die leichte Anlagerungs- und Einlagerungsfähigkeit von NH_3 oder NO an $Fe^{\cdot\cdot}$ zu nennen. Die Anlagerung des NO könnte man vielleicht noch auf dessen ungesättigten Charakter zurückführen. Die Ammoniakate der Ferrostufe sind aber wesentlich beständiger als die des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (Ephraim und Millmann[471a]).

Die *maximale Koordinationszahl* des $Fe^{\cdot\cdot}$ ist 6, eine Zahl, die bei manchen Verbindungen, besonders den Doppelhaloiden, nicht erreicht wird. Aber auch Überschreitungen finden statt, so kennt man von Ammoniakaten $[Fe(NH_3)_{10}]Cl_2$, $[Fe(NH_3)_8](C_6H_5CO_2)_2$, $[Fe(NH_3)_8](C_{10}H_7SO_3)_2$. Auch bei den Hydraten treten Verbindungen mit mehr als $6\,H_2O$ auf. Ob es sich aber hier um koordinativ gebundenes Wasser oder Kristallwasser handelt, läßt sich noch nicht entscheiden.

Die Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Die Fähigkeit des zweiwertigen Eisens, eine positive elektrische Ladung aufzunehmen und damit andere Stoffe zu reduzieren, hängt nicht nur von dem Zustand, in dem sich das $Fe^{\cdot\cdot}$ befindet, sondern auch im hohen Maße von dem des gebildeten $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ab. Der Übergang von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist ja bedingt durch den Potentialsprung E, welcher sich zu

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

berechnet (vgl. Teil A, Elektromotorisches Verhalten). Dabei bedeutet E_0 das „Normalpotential" einer Ferro-Ferrisalzlösung, in der die Konzentration beider 1-normal ist. E ist also außer von E_0 nur abhängig von dem Ionenverhältnis beider Wertigkeitsstufen. Hält man nun durch irgendwelche Zusätze die Konzentration des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ stets kleiner als die des $Fe^{\cdot\cdot}$, so wird $\log \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$ negativ, E also unedler als E_0. Man kann das erreichen, indem man Salze hinzufügt, durch die entweder schwerer lösliche Ferrisalze als Ferrosalze entstehen, oder mit denen das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sich stärker komplex bindet als das $Fe^{\cdot\cdot}$. In solchen Fällen vermag dann das zweiwertige Eisen Stoffe zu reduzieren, mit denen es im Normalzustand nicht reagieren würde. Einige Beispiele mögen das näher erläutern:

Setzt man zu einer Ferro-Ferrisalzlösung Alkalilauge hinzu, so fällt sowohl schwerlösliches $Fe(OH)_2$, als auch $Fe(OH)_3$ aus. Das Löslichkeitsprodukt des Ferrohydroxydes beträgt etwa 10^{-14}, das des Ferrihydroxydes etwa 10^{-36}. Wir erhalten demnach in Lauge von der OH'-Ionenkonzentration 1 das Verhältnis $\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]} = 10^{-22}$. Daraus ergibt sich, daß E um ca. 1,28 Volt unedler sein müßte als E_0. Wenn auch diese Überlegung nur qualitativer Art ist, da sich aus $Fe(OH)_2$ durch Oxydation zunächst $Fe_3O_4 \cdot aq$ bildet und nicht, wie hier angenommen direkt $Fe(OH)_3$, so ist damit doch verständlich, daß das $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion unter alkalischen Lösungen, obwohl seine Ionenkonzentration außerordentlich stark abgenommen hat, trotzdem

eine viel stärkere Reduktionskraft besitzt (E. Müller[345]). So reduziert Ferrohydroxyd Nitrate, Nitrite und Hydroxylamin zu Ammoniak[493, 505, 553, 606]), selbst Wasser wird bei Gegenwart von Palladiumchlorür als Katalysator zersetzt (Traube[551])).

Ein weiteres Beispiel bietet die Reaktionenfolge:

$$\begin{array}{l} Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cu^{\cdot} \\ Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cu \\ \hline 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cu. \end{array}$$

Sie gehen unter Normalverhältnissen fast quantitativ von rechts nach links vor sich, d. h. Ferrisalzlösungen oxydieren Cu und $Cu^{\cdot}$ zu $Cu^{\cdot\cdot}$. In hydroxydhaltigen Lösungen dagegen verlaufen die Reaktionen umgekehrt, und zwar wird in alkalischen Lösungen $Cu^{\cdot\cdot}$ von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu metallischem Kupfer (Wells[544])), in ammoniakalischen $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ reduziert (Levol[39]), Herrmann[342]), Ellis und Collier[329])). Das gleiche geschieht bei Zusatz von Natriumfluorid; denn in neutraler Lösung reduzieren Ferrosalze $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$, in saurer zu metallischem Kupfer (Müller[345])). Durch Zusatz des Fluorides wird die Ionenkonzentration des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Bildung von undissoziiertem Salz oder Komplexsalz so stark herabgedrückt, daß das Potential von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ unedler geworden ist als das von $Cu^{\cdot\cdot}/Cu$ (s. a. ds. Handbuch II, 1, S. 573).

Ganz ähnlich verhält es sich mit der Reaktion

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2 \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J'.$$

Während im allgemeinen das Gleichgewicht stark nach links verschoben ist, und man deshalb verhältnismäßig leicht Ferrisalzlösungen mit Jodid titrieren kann, ist eine quantitative Bestimmung bei Gegenwart von Fluorion unmöglich (E. Müller[345])), und fügt man Alkalitartrat (Rupp[296])) oder Pyrophosphat (Romijn[391])) hinzu, so ist das Gleichgewicht vollständig nach rechts verschoben, so daß man jetzt Ferrosalze mit Jod titrieren kann. Auch dieses hat seine Ursachen in der Veränderung der Ionenkonzentrationen durch den Zusatz von Fluorid, Tartrat und Pyrophosphat. (Näheres über diese Reaktionen siehe auch S. B 148, 355 und ds. Handbuch Band IV, 2, S. 535).

Einzelne genauer untersuchte Reaktionen.

Die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Stoffe wie O_2, MnO_4', ClO_3', CrO_4'', NO_3', NO_2', H_2O_2 und andere ist häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen, wobei es darauf ankam, nicht nur die empirische Gleichung für den quantitativen Verlauf der Reaktion aufzustellen, sondern auch über Nebenreaktionen, — was für analytische Bestimmungen von hohem Wert ist — und besonders über den Reaktionsweg (Reaktionsmechanismus) Aufschlüsse zu erhalten.

Um diesen kennen zu lernen, hat man in manchen Fällen die Kinetik des betreffenden Vorganges untersucht; andererseits hat man vielfach gekoppelte Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Autoxydator (Induktor) herangezogen, bei denen man aus der Sauerstoffaufnahme durch den „Akzeptor", also aus der „aktivierten" Sauerstoffmenge, über die „primäre" Reaktion Aufschluß erhält.

Die Theorien der Autoxydation und der damit eng verbundenen induzierten oder gekoppelten Oxydations-Reduktionsvorgänge sind in diesem Handbuch IV, 1, 1 S. 55ff. eingehend besprochen worden; dort und am Schluß dieses Abschnittes finden sich auch Tabellen der experimentell untersuchten gekoppelten Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Induktor. Es ist deswegen an dieser Stelle nur erforderlich, die für die Ferrosalze gefundenen allgemeinen Ergebnisse mitzuteilen. Nachdem Manchot

und Glaser[282]) für die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch freien Sauerstoff die Bildung des Primäroxydes FeO_2 wahrscheinlich gemacht hatten, konnte Manchot[288]) zeigen, daß auch bei anderen Oxydationsmitteln „Aktivierung" eintreten kann. Die Mengen des aktivierten Oxydationsmittels ließen darauf schließen, daß in einigen Fällen das sonst nicht bekannte und auch nicht faßbare Oxyd Fe_2O_5 (vielleicht auch FeO_3) als Zwischenstufe der Oxydation anzunehmen ist. Die diese Auffassung begründenden Tatsachen sowie entgegengesetzte Anschauungen werden bei den einzelnen Reaktionen mitgeteilt werden. Auch wird diese Frage nochmals an anderer Stelle (Fe^{IV} und Fe^{V}) behandelt werden. Theoretische Betrachtungen über den Mechanismus gekoppelter Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Induktor findet man außerdem bei Skrabal[298]), Luther und Schilow[299]) und Luther und Rutter[344]); die letzten haben gezeigt, daß die induzierten Reaktionen auch anders als bei Manchot gedeutet werden können.

Oxydation von Ferrosalzen durch Elektrolyse.

Die Vorgänge, welche an der Anode eintreten, wenn eine Ferrosalzlösung elektrolysiert wird, sind ausführlich besprochen beim elektrochemischen Verhalten des Eisens (Teil A.).

Oxydation von Ferrosalzen durch Sauerstoff (Autoxydation).

Leitet man Luft oder Sauerstoff durch eine Ferrosalzlösung, so tritt unter Bildung von Ferrisalz oder Ferrihydroxyd Oxydation ein nach der Gleichung

$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' \quad \text{oder}$$

$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$

(s. unter anderem Scharizer[262]) und Halvorson und Starkey[616])).

Qualitative Angaben.

Die Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosalzlösungen durch Sauerstoff (Luft) ist — abgesehen von der Temperatur — abhängig vom Anion, von der $H^{\cdot}$-Konzentration und von zugesetzten Fremdstoffen. Die besonders in analytischen Werken oft ausgesprochene Ansicht, daß Ferrosalzlösungen sehr luftempfindlich seien, trifft in dieser Allgemeinheit nicht zu; alkalische Lösungen ($p_H > 7$) allerdings sind aus den oben dargelegten elektrochemischen Gründen sehr zur Aufnahme von O_2 geneigt, die Oxydation von neutralen oder schwachsauren Ferrochlorid- oder -sulfatlösungen erfolgt aber nur langsam. Nach Baskerville und Stevenson[389]) ist sie beim Durchleiten von Luft nach drei Stunden noch nicht bemerkbar; ähnliches fanden auch Warynski[373]) und Ennos[434]). Der letzte stellte in $^{1}/_{10}$-n-$FeSO_4$-Lösung eine Oxydation von 0,03 Proz./Stunde bei 25° und 0,06 Proz. bei 35° fest, während Banerjee[511]) bei 32,5° (im Mittel) 0,065 Proz./Stunde bei langdauernden Versuchen fand; bei höherer Temperatur stieg die Oxydation allerdings bedeutend (1,1 Proz./Stunde bei 75°). Für eine spezifische Wirkung der Anionen sprechen folgende Angaben. Von Ennos[434]) wurde bei 60° für $FeCl_2$, $FeSO_4$ und $Fe(CH_3COO)_2$ ein Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten von 1 : 10 : 100 festgestellt; Manchot und Herzog[280]) fanden, daß in Ferrosulfatlösungen, die mit Alkalioxalaten, -tartraten oder -citraten versetzt waren, die Oxydation sehr viel schneller verlief als ohne diese Salze; Pascal[308]), Smith und Spoehr[599c]) haben für Oxalat und Pyrophosphat die gleiche Feststellung gemacht. Hierbei darf jedoch nicht vergessen werden, daß diese Zusätze auch Änderungen der $H^{\cdot}$-Konzentrationen herbeiführen. In orga-

nischen Lösungsmitteln, wie Methyl-, Aethyl-, Isopropylalkohol oder Aceton ist die Autoxydation wesentlich größer als im Wasser[663]).

Die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch mancherlei Fremdstoffe geändert, so wirken Säuren, besonders H_2SO_4, in geringen Mengen verzögernd (Banerjee[511]), Boselli[395]), Friend und Pritchett[662]), Wieland und Franke[663])); die Sulfate von Na, Mg, Zn, NH_4, Mn, Ni sollen nach Banerjee[511]) verzögernd, K_2SO_4 dagegen beschleunigend wirken; doch scheinen die letzten Angaben wenig sicher. Die verzögernde Wirkung von Sulfaten haben auch Wieland und Franke gefunden[663]). Mc. Arthur[464]) gibt an, daß die Salze in demselben Maße die Oxydation verzögern, wie sie die Löslichkeit des Sauerstoffs vermindern; das dürfte aber nicht allgemein zutreffen.

Während $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nach Green[358]) ohne Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist, sind als positive Katalysatoren zu betrachten: Kolloides Platin (Fredenhagen[292])) und $Cu^{\cdot\cdot}$ (Boselli[395])). Das letzte wirkt nach Verhoeff[546]) wenig in saurer, viel stärker in neutraler und ammoniakalischer Lösung, während Maquenne[489]) $Cu^{\cdot\cdot}$ als recht wirksam beschleunigend in Gegenwart von Acetat und Phosphat fand. Die katalytische Wirkung des $Cu^{\cdot\cdot}$ kann leicht durch den Übergang $Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + \oplus$ gedeutet werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird herabgesetzt durch Glykose (Boselli[395])). Den Einfluß von NO haben Thomas und Williams[492]) untersucht; sie fanden eine Steigerung der Geschwindigkeit proportional der NO-Menge und nahmen folgende Reaktionen an, die auch mit den übrigen Beobachtungen in Einklang sind:

$$NO + {}^1/_2\,O_2 = NO_2 \text{ und } 2\,FeCl_2 + NO_2 + 2\,HCl = 2\,FeCl_3 + NO + H_2O.$$

Nach Winther[374]) wird durch ultraviolettes Licht, nach Fricke und Morse[674]) durch Röntgenstrahlen die Oxydationsgeschwindigkeit stark erhöht (s. S. B 118).

Es ist zu beachten, daß es sich bei der Oxydation von Ferrosalzlösungen durch Sauerstoff meist um eine Reaktion im heterogenen System handelt, bei der die Aufnahme des Sauerstoffs durch die Flüssigkeit sehr von den Versuchsbedingungen abhängt, so daß die Ergebnisse verschiedener Beobachter nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Bei alkalischen $Fe(OH)_2$-Suspensionen identifizierte Miyamoto[649, 672]) Oxydations- und Auflösungsgeschwindigkeit; der Temperatureinfluß ist nur ein geringer.

Quantitative Untersuchungen.

Die Verfahren zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus von Oxydationen sind bereits Seite B 9 angegeben worden. Man hat für die Oxydation von Ferrosalzen durch O_2 die beiden gangbaren Wege eingeschlagen.

1. Sauerstoffaktivierung mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Autoxydator (Induktor).

Nachdem Manchot und Herzog[280]) bei der Absorption von O_2 durch $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösungen in Gegenwart von Oxalaten, Tartraten und Citraten festgestellt hatten, daß mehr O_2 als der Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ entspricht, aufgenommen wird, untersuchten Manchot und Glaser[282]) diese Erscheinung näher an Gemischen von Ferrosulfat mit konzentrierten alkalischen Arsenitlösungen. Während diese allein nur langsam oxydiert werden, tritt bei Anwesenheit von $Fe(OH)_2$ sehr schnelle Oxydation des Arsenits und des $Fe(OH)_2$ ein und zwar derart, daß bei großem Überschuß des ersten im ganzen auf 2 $Fe(OH)_2$ ein Mol O_2 aufgenommen wird, von dem ein Atom zur Oxydation des Eisens, das andere zur Oxydation des As verbraucht wird. In Anlehnung an ähnliche Erscheinungen der Sauerstoffakti-

vierung formulierten sie diesen Vorgang: $2\,FeO + O_2 = 2\,FeO_2$ und dann $2\,FeO_2 + \frac{1}{2}As_2O_3 = Fe_2O_3 + \frac{1}{2}As_2O_5$. Ob dabei $Fe^{IV}O_2$ oder $Fe\langle{}^{O}_{O}$ als Primäroxyd anzunehmen ist, läßt sich nicht entscheiden.

In neuester Zeit sind die Versuche über die Sauerstoffaktivierung durch Ferrosalze von Wieland und Franke[663, 685]) wieder aufgenommen worden, wobei als Akzeptoren eine große Anzahl von organischen Substanzen, außerdem arsenige, unterphosphorige und phosphorige Säure dienten. In jedem Falle wurde sowohl der Einfluß der Konzentration als auch starke Veränderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration eingehend berücksichtigt. Während die Versuche mit organischen Stoffen häufig nicht ganz übersichtlich waren, indem sich dabei teilweise rein katalytische Einflüsse bemerkbar machten, konnte bei den anorganischen Körpern gezeigt werden, daß bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen für 1 Atom $Fe^{\cdot\cdot}$ häufig sehr viel mehr als ein Äquivalent Sauerstoff aktiviert wird. Für je 1 Atom Fe betrug die „aktivierte" Menge O bei As_2O_3 in stark alkalischen Lösungen bis 1,5 Äq. O — ähnliches fand auch Gire[490a]), während Hale[697]) Manchots Befunde bestätigt —, bei H_3PO_2 sogar über 8 Atome O und bei H_3PO_3 bis 1,5—2,0 Äq. O. Die hohen Zahlen bei der unterphosphorigen Säure wären bei Festhaltung der Manchotschen Peroxydtheorie nur verständlich, wenn man annimmt, daß das Peroxyd bei der Oxydation des Akzeptors wieder zum Teil zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert wird. Wieland und Franke schließen sich daher dieser Anschauung nicht an, sind vielmehr der Ansicht, daß die Autoxydation in der Weise verläuft, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ und Akzeptor einen lockeren Komplex bilden, in dem das $Fe^{\cdot\cdot}$ eine Zeitlang vor Oxydation geschützt ist, während gleichzeitig aber der Akzeptor reaktionsfähig wird. Nach der Oxydation müßte der Komplex wieder zerfallen, und das $Fe^{\cdot\cdot}$, bevor es selbst oxydiert wird, mit unverbrauchtem Akzeptor erneut Komplexe bilden.

2. Reaktionskinetik der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Sauerstoff.

Um die Zahl der bei der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch O_2 teilnehmenden Atome oder Molekeln festzustellen, hat man das bei reaktionskinetischen Untersuchungen übliche „Verfahren der Isolierung" (Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (1896/1902) II, 2, S. 238) eingeschlagen. Es sei $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ die Konzentration des $Fe^{\cdot\cdot}$, c_{O_2} die des O_2 in der Lösung. Dann gilt

$$-\frac{d\,c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{d\,t} = k\,c_{Fe}^{m} \cdot c_{O_2}^{n}\,.$$

Hält man nun z. B. c_{O_2} während der Geschwindigkeitsmessungen konstant, so kann man $c_{O_2}^{n} \cdot k = k'$ setzen und erhält $-\frac{d\,c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{d\,t} = k' c_{Fe}^{m}$. Berechnet man für $m = 1, 2, 3$ usw. k' aus der integrierten Gleichung, so erkennt man aus der Konstanz von k', welcher Wert von m in Frage kommt. Bei weiteren Versuchen wird $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ konstant gehalten und c_{O_2} verändert, woraus man dann in gleicher Weise n erhält.

Experimentaluntersuchungen sind ausgeführt worden von Banerjee[511]), Friend und Pritchett[662]), Smith und Spoehr[599c]), Wieland und Franke[663]), Verhoeff[546]), McBain[281]) und Just[337]). Die Ergebnisse der fünf ersten Autoren können nur als erste Näherungen betrachtet werden, weil die Zahl der Messungen gering ist und teilweise die Versuchsanordnung zu Bedenken Anlaß gibt.

McBain[281]) dagegen hat umfangreiche Versuche mit $FeSO_4$, $FeCl_2$ und $Fe(CH_3COO)_2$ ausgeführt, indem er luftfreie Lösungen dieser Salze mit bestimmten

Zusätzen der entsprechenden Säuren mit wäßrigen Sauerstofflösungen versetzte und das gebildete $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ kolorimetrisch (mit CNS') bestimmte; seine in der angedeuteten Weise ausgewerteten Versuche führten zu dem Ergebnis, daß Sauerstoff stets monomolekular (als O_2) in Reaktion tritt, während $Fe^{\cdot\cdot}$ in Sulfat- und konzentrierten Chloridlösungen dimolekular, in verdünnten Chloridlösungen monomolekular, beim Acetat möglicherweise trimolekular reagiert. Der Einfluß der Säurekonzentration erwies sich als gering. Es ist bei diesen Versuchen zu beachten, daß die Sauerstoffkonzentration überall äußerst klein war.

Im Gegensatz zu McBain arbeitete Just[337]) mit höheren gut veränderlichen O_2-Konzentrationen, indem er Gemische von O_2 und CO_2 verschiedener Zusammensetzung durch Ferrobicarbonatlösungen leitete und die Abnahme des $Fe^{\cdot\cdot}$-Gehaltes titrimetrisch verfolgte; bei diesen Versuchen liegen wegen der geringen Löslichkeit von Ferrobicarbonat die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen durchweg sehr niedrig. Auch hier zeigte sich, daß der Sauerstoff monomolekular als O_2 in Reaktion tritt, während das Eisen gleichfalls sich monomolekular beteiligt; überdies fand Just, daß auch CO_2 die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflußt und zwar bimolekular, was möglicherweise aus der Beziehung $Fe(HCO_3)_2 = Fe(OH)_2 + 2\,CO_2$ zu erklären ist. Aus diesem Grunde formuliert er die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

$$-\frac{d c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{dt} = k\, c_{Fe(OH)_2} \cdot c_{O_2} \quad \text{oder} \quad -\frac{d c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{dt} = k\, c_{Fe^{\cdot\cdot}} \cdot c^2_{(OH)} \cdot c_{O_2}\,.$$

Er nimmt also als primäre Reaktion die Bildung von $\overset{O}{\underset{O}{|}}\!\!>Fe(OH)_2$ oder $\overset{O}{\underset{O}{|}}\!\!>Fe^{\cdot\cdot}$ an.

Vergleicht man die Ergebnisse aller quantitativen Versuche, so ergibt sich, daß übereinstimmend monomolekulare Reaktion von O_2 gefunden wurde. Für das Eisen dagegen fanden Boselli[395]), Friend und Pritchett[662]) und Verhoeff[546]) bimolekulare, Just monomolekulare, McBain unter verschiedenen Bedingungen (siehe oben) monomolekulare oder bimolekulare Reaktionsordnung. Hieraus ist unter Berücksichtigung von Manchots Versuchen zu schließen, daß die meßbar verlaufende Primärreaktion auf Bildung eines Zwischenproduktes aus O_2 und 1 oder 2 Atomen Fe beruht, das dann in unmeßbar schneller Reaktion weiteres $Fe^{\cdot\cdot}$ oxydiert, so daß als Gesamtergebnis $4\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 4\,H^{\cdot} \rightarrow 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$ herauskommt. Die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch O_2 würde sich demnach als gekoppelte Reaktion auffassen lassen, bei der $Fe^{\cdot\cdot}$ gleichzeitig Autoxydator (Induktor) und Akzeptor ist. Die Formulierung dieser Vorgänge läßt der Phantasie viel Spielraum. Man kann z. B. schreiben:

$$Fe^{\cdot\cdot} + O_2 = \overset{O}{\underset{O}{|}}\!\!>Fe^{\cdot\cdot} \quad \text{(Primärreaktion 1. Ordnung für } Fe^{\cdot\cdot}\text{)}$$

$$\overset{O}{\underset{O}{|}}\!\!>Fe^{\cdot\cdot} + 3\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$

oder

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 = \begin{matrix} O - Fe^{\cdot\cdot} \\ | \\ O - Fe^{\cdot\cdot} \end{matrix} \quad \text{(Primärreaktion 2. Ordnung für } Fe^{\cdot\cdot}\text{)}$$

$$\begin{matrix} O - Fe^{\cdot\cdot} \\ | \\ O - Fe^{\cdot\cdot} \end{matrix} + 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O\,.$$

Die zweite Form würde mit Manchots Versuchen im Einklang stehen. Dagegen widersprechen beide den Anschauungen von Wieland und Franke[663, 685]). Wenn man die Peroxydtheorie ablehnt, bliebe zur Erklärung der kinetischen Vor-

gänge nur die Annahme eines intermediären Auftretens von H_2O_2. Damit ließen sich einfach aber nur die Reaktionen deuten, bei denen Eisen in der 2. Ordnung reagiert. Schematisch würden diese etwa folgendermaßen aussehen:

$$2\,FeO + O_2 + H_2O = Fe_2O_3 + H_2O_2 \text{ (Primärreaktion)}$$
$$2\,FeO + H_2O_2 = Fe_2O_3 + H_2O \text{ (Folgereaktion).}$$

Die Reaktion erster Ordnung für Eisen ist dagegen hier ohne Annahme neuer hypothetischer Zwischenverbindungen nicht erklärbar. Für die H_2O_2-Theorie wäre es eine starke Stütze, wenn es gelänge zu zeigen, daß bei der Autoxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ intermediär H_2O_2 entsteht. Daß dieser Nachweis nicht erfolgen konnte, führen Wieland und Franke[685]) auf Grund vergleichender Versuche darauf zurück, daß bei $p_H = 7$ die Oxydation durch H_2O_2 tausendmal, bei $p_H = 5 - 4$ aber 2000—3000 mal so schnell erfolgt wie mit molekularem Sauerstoff. Bei der Autoxydation von metallischem Eisen oder Eisenamalgam war allerdings bei $p_H = 7$ H_2O_2 nachweisbar (Wieland, Franke[688]). Zurzeit stehen sich jedenfalls die Anhänger der Primäroxyd- und der H_2O_2-Theorie noch unvermittelt gegenüber.

Daß im übrigen unter verschiedenen Bedingungen das Eisen bald nach der ersten, bald nach der zweiten Ordnung reagiert, wäre nicht besonders auffallend.

Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Permanganat.

In saurer Lösung verläuft, wenn keine anderen oxydierbaren Stoffe zugegen sind, die Reaktion nach:

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

oder in Ionenform:

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5\,Fe^{\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O\,.$$

Auch in neutraler Lösung geht sie nach Neidle und Crombie[463]) ganz entsprechend unter Reduktion von MnO_4' zu $Mn^{\cdot\cdot}$ vor sich, während das $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe(OH)_3$ übergeht, das beim Sulfat ausgeflockt wird, beim Chlorid aber kolloid in Lösung bleibt. Da die Oxydation so schnell verläuft, daß ihre Geschwindigkeit nicht gemessen werden kann, ist es auf diesem Wege nicht möglich, in ihren Mechanismus einzudringen. Dagegen gelang es Manchot[288]), mit Ferroion als Induktor bei einer gekoppelten Reaktion (s. oben) den Oxydationsvorgang näher aufzuklären. Weinsäure wird durch Kaliumpermanganat bei etwa 0° nur sehr langsam oxydiert, dagegen wird die Oxydation stark beschleunigt, wenn $Fe^{\cdot\cdot}$ mit oxydiert wird. Läßt man zu einer Mischung von Kaliumpermanganat, Schwefelsäure und viel Weinsäure unter Eiskühlung ein wenig Ferro-Ammoniumsulfatlösung zufließen, so werden stets auf ein Atom Eisen $^3/_2$ Atome Sauerstoff verbraucht, woraus Manchot den Schluß zieht, daß das FeO durch Kaliumpermanganat zunächst zu Fe_2O_5 ($Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$) oxydiert wird, das dann unter Reduktion zu Fe_2O_3 die Weinsäure oxydiert.*)

Diese Tatsache ist besonders wichtig für den Ablauf der $Fe^{\cdot\cdot}$-MnO_4'-Reaktion in Gegenwart von Chlorwasserstoff, die bei der maßanalytischen Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht selten in Frage kommt, weil sich bei der Vorbereitung der Analysenprobe die Anwendung von HCl häufig nicht umgehen läßt. Daß Salzsäure den quantitativen Ablauf der von Marguéritte[57]) in die Analyse eingeführten

*) Hale[697]) zeigte in neuester Zeit, daß bei der Induktion der arsenigen Säure durch $Fe^{\cdot\cdot}$ im ganzen 2 Atome Sauerstoff auf ein $Fe^{\cdot\cdot}$ verbraucht werden, so daß danach das Oxyd FeO_3 anzunehmen wäre.

Reaktion: $2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 5\ Fe_2(SO_4)_3 + 8\ H_2O$ stört, indem sie dabei zu Chlor (oder HClO) oxydiert wird, ist schon frühzeitig bemerkt worden, und es hat sich an diese Tatsache eine sehr große Zahl von Untersuchungen geknüpft, die einerseits den Grad der Störung feststellen und Mittel zu ihrer Beseitigung liefern sollten, die andererseits aber den Mechanismus der induzierten HCl-Oxydation aufzuklären suchten. Eine übersichtliche Darstellung des analytischen Teiles dieser Frage findet man bei Kolthoff[640]), wo als Ergebnis der langjährigen Forschungen festgestellt wird, daß die maßanalytische Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot}$ in saurer Lösung durch $KMnO_4$ in Gegenwart von HCl einwandfrei möglich ist, wenn man der Lösung größere Mengen von $Mn^{\cdot\cdot}$-Sulfat (und H_3PO_4) zusetzt und langsam titriert. Über den Mechanismus der induzierten HCl-Oxydation liegen Untersuchungen vor von Kessler[103]), Zimmermann[153]), Wagner[264]), Manchot[288]), Skrabal[298]), Birch[372]), Barnebey[439]); die gewonnenen Ansichten sind recht verschieden, doch neigt man heute dazu, die von Zimmermann, Manchot und Skrabal vertretene „Primäroxydtheorie" anzunehmen, wonach sich ebenso, wie oben bei der Weinsäure angegeben, zuerst $Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bildet, das dann Cl' zu Cl_2 oxydiert; da aber $Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ebenso wie Cl_2 bei Anwesenheit von viel $Mn^{\cdot\cdot}$ dieses zu MnO_2 oxydieren kann, so wird in diesem Falle — was praktisch erwiesen ist — die Oxydation von Cl' abgelenkt, woraus sich die schützende Wirkung des $Mn^{\cdot\cdot}$ erklärt.

Diese Deutung steht auch in Übereinstimmung mit Versuchen von Doroschewski und Pawlow[459]), die fanden, daß man viele organische Stoffe wie Glyzerin, Mannit, Kohlehydrate, Ameisensäure mit $KMnO_4$ nur titrieren kann, wenn zugleich Ferrosulfat mitoxydiert wird, und daß bei Gegenwart von viel $MnSO_4$ die Oxydation der organischen Verbindungen völlig unterdrückt werden kann.

Die Primäroxydtheorie ist aber nicht die einzig mögliche. Man kann auch annehmen, daß MnO_4' zu einem niederen Oxyd, etwa MnO_4'', reduziert wird und $Fe^{\cdot\cdot}$ dabei selbst in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ übergeht. Dies niedere Oxyd des Mangans könnte dann unter gewissen Bedingungen stärkere Oxydationswirkung besitzen und nicht nur $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sondern auch andere Stoffe oxydieren, die von Permanganat allein nicht angegriffen werden. Ein analoger Vorgang ist bei der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch CrO_4'' auf S. B 16 näher betrachtet.

Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Chlorat.

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet für saure Lösung:

$$6\ Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + 6\ H^{\cdot} = 6\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 3\ H_2O\ .$$

Die Kinetik dieser Reaktion wurde zuerst von Hood[140, 145, 168]) in schwefelsaurer Lösung untersucht. Er fand eine Reaktion zweiter Ordnung. Noyes und Wason[242]) konnten aber später nachweisen, daß es sich um eine Reaktion dritter Ordnung handelt, und daß sich an der Reaktion je ein $Fe^{\cdot\cdot}$, ein $H^{\cdot}$ und ein ClO_3' monomolekular beteiligen. Der Befund von Hood wurde deshalb vorgetäuscht, weil er in stark saurer Lösung arbeitete, in denen die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration praktisch konstant blieb. Wie die eigentliche Reaktion vor sich geht, ist nicht mit Sicherheit feststellbar. Ostwald[291]), welcher die Zahlen von Noyes und Wason wiedergibt, zieht ein Reaktionsschema in Betracht, bei dem niedere Chloroxyde auftreten, das aber mit der Stöchiometrie der Reaktion nicht übereinstimmt.

Manchot[288]) gibt an, daß bei der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch $HClO_3$ in Gegenwart von Acceptoren eine Aktivierung des Oxydationsmittels eintritt und schließt

daraus auf Bildung eines Primäroxydes; doch sind die Versuche nicht quantitativ durchgeführt, so daß dessen Natur nicht bekannt ist. Es läßt sich demnach eine befriedigende Vorstellung des Gesamtmechanismus der Reaktion noch nicht geben.

Ferriionen sind auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß (Green[358]).

Ein angefeuchtetes Gemisch von festem Ferrosulfat und Kaliumchlorat reagiert unter Bildung von Chlor und Chlordioxyd (Herschkowitsch[507]).

Oxydation von Fe¨ durch Chromat.

Die Oxydation durch Kaliumbichromat erfolgt in saurer Lösung*) nach der Gleichung

$$6\,Fe^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' + 14\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,H_2O\,.$$

Sie ist wichtig für die maßanalytische Bestimmung der beiden reagierenden Stoffe, besonders seitdem Knop[543a]) im Diphenylamin einen ausgezeichneten Indikator für Cr_2O_7'' gefunden hat.

Die Kinetik der Reaktion wurde von Benson[297, 305]) studiert, welche fand, daß sie für $Fe^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$ jeweilig zweiter Ordnung, für CrO_4'' zwischen erster und zweiter Ordnung verläuft, während $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ stark verzögernd wirkt, was nach Gortner[359]) auf dessen Hydrolyse zurückzuführen ist. Als Manchot[288]) dem Reaktionsgemisch von $Fe^{\cdot\cdot}$ und Cr_2O_7'' noch HJ als Akzeptor zusetzte, fand er, daß bei der Bildung von 1 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 2 Atome Jod freigemacht werden und schloß daraus auf die Entstehung eines Primäroxydes Fe_2O_5, das nach $Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J$ reagiert. Benson[297]) trat dieser Auffassung nicht bei. Später haben dann C. Wagner und Preiss[643]) im Anschluß an Betrachtungen von Luther und Schilow[299]) und Luther und Rutter[344]) — vgl. auch Miller[343]) und Bancroft[698]) — gleichfalls Manchots Deutung der gekoppelten Reaktion verworfen und gezeigt, daß ihr Ablauf auch unter der Annahme einer Primärbildung von Cr^{V} verständlich wird. Das Reaktionsschema wäre dann

1. $Fe^{\cdot\cdot} + Cr^{VI} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cr^{V}$ (Primärreaktion)

2a. $2\,Fe^{\cdot\cdot} + Cr^{V} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

2b. $\begin{cases} Fe^{\cdot\cdot} + Cr^{V} \rightarrow Cr^{IV} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \\ Fe^{\cdot\cdot} + Cr^{IV} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \end{cases}$ (Folgereaktionen)

3. $Cr^{V} + 2\,J' \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + J_2$

Dies Schema soll ausdrücken, daß sich der Primärreaktion 1 entweder die Folgereaktionen 2a und 3 oder aber 2b und 3 anschließen können. Wenn man annimmt, daß die Primärreaktion zu einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht führt, und der zeitbestimmende Vorgang die Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und Cr^{V} (Gleichung 2b) ist, so folgt zunächst

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\,[Cr^{V}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[Cr^{VI}]} = k \quad \text{und} \quad -\frac{d[Cr^{VI}]}{dt} = k'\cdot[Cr^{V}]\,[Fe^{\cdot\cdot}]\,.$$

Die Zusammensetzung beider Gleichungen ergibt:

$$-\frac{d[Cr^{VI}]}{dt} = k\cdot k'\,\frac{[Cr^{VI}]\,[Fe^{\cdot\cdot}]^2}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}\,,$$

*) Den Ablauf der Reaktion ohne Säurezusatz haben Neidle und Witt[454]) untersucht; sie fanden dieselben stöchiometrischen Beziehungen und Bildung von $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$.

also Übereinstimmung mit den Befunden Bensons. Da überdies Wagner und Preiss die Existenz von Cr^V (vgl. auch dieses Handbuch IV, 1, 2, S. 287) auf verschiedenen Wegen wahrscheinlich machen konnten, und da gewisse Folgerungen aus diesen Gleichungen mit ihren kinetischen Versuchen übereinstimmten, so scheint diese — allerdings verwickelte — Auffassung besser gestützt als die ältere.

Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Nitrate und Nitrite.

In saurer Lösung verläuft die Oxydation durch Nitrate und Nitrite nach den Bruttogleichungen:

$$3\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + NO_3' = 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + 2\,H_2O$$

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} + 2\,NO_2' = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,NO + 2\,H_2O\,.$$

Die Umsetzung, die für die gasvolumetrische Bestimmung von Nitraten vielfach angewandt wird, verläuft aber bei diesen nur quantitativ in der Wärme; in der Kälte ist $Fe^{\cdot\cdot}$ und NO_3' nebeneinander beständig (siehe Ferronitrat, S. B 73). Es darf weiterhin nicht vergessen werden, daß das entstandene NO mit noch nicht umgesetztem $Fe^{\cdot\cdot}$ unter Bildung von Ferro-Stickstoffoxydverbindungen reagiert (s. S. B 98) und in Gegenwart von Luft wieder zu NO_2 regeneriert wird; s. S. B 11.

In alkalischer Lösung ist die Reduktionswirkung des zweiwertigen Eisens gemäß dem größeren Potentialsprung eine viel größere (s. S. B 8). Doch zeigen sich hier recht eigentümliche Erscheinungen, die durch zahlreiche, von biologischen Gesichtspunkten aus unternommene Untersuchungen von Baudisch und seinen Mitarbeitern[480, 490, 499, 557, 644]) aufgedeckt wurden (s. auch Nachtrag S. B 118).

In stark alkali-alkalischen Lösungen werden nach Baudisch und Mayer[490]) sowie Miyamoto[505]) Nitrite quantitativ zu NH_3, in carbonat-alkalischen Lösungen quantitativ zu N_2O (60 Proz.) und NH_3 (40 Proz.) reduziert; Nitrate werden ohne weiteres nur in Lösungen mit mehr als 6,5 Proz. NaOH zu NH_3 hydriert. In schwächer alkalischen Lösungen (bis zu reinen $Fe(HCO_3)_2$-Lösungen) werden Nitrite durch $Fe^{\cdot\cdot}$ stets reduziert. Dagegen tritt eine Reduktion von Nitraten nur unter bestimmten Bedingungen ein, nämlich dann, wenn Sauerstoff vorhanden ist. In der folgenden Tabelle sind die Angaben von Baudisch für schwach alkalische Lösungen nach seiner letzten Veröffentlichung[644]) zusammengestellt (s. aber S. B 118).

Reduktion von NO_2' und NO_3' durch $Fe^{\cdot\cdot}$ unter verschiedenen Verhältnissen.

<table>
<tr><th colspan="2">NO_2'</th><th colspan="3">NO_3'</th></tr>
<tr><td colspan="5">$Fe(HCO_3)_2$-Lösung, allein oder mit Zusatz von Bicarbonat</td></tr>
<tr><td>Ggw. v. O_2</td><td>Ausschluß v. O_2</td><td colspan="2">Ggw. v. O_2</td><td>Ausschluß v. O_2</td></tr>
<tr><td colspan="2">Reduktion</td><td colspan="3">Keine Reduktion</td></tr>
<tr><td colspan="5">$Fe(OH)_2$-Suspensionen</td></tr>
<tr><td>Ggw. v. O_2</td><td>Ausschluß v. O_2</td><td colspan="2">Ggw. v. O_2</td><td>Ausschluß v. O_2</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Reduktion
(zu N_2, N_2O und NH_3 in carbonatalkalischer, zu NH_3 in alkalialk. Lsg.</td><td>frisch</td><td>alt</td><td rowspan="2">Keine Reduktion</td></tr>
<tr><td>Reduktion</td><td>Keine Reduktion</td></tr>
</table>

Die *Kinetik der Reduktion* von Nitraten und Nitriten durch $Fe(OH)_2$ in alkalischen Lösungen ist von Miyamoto[505]) untersucht worden.

Über die Erscheinungen bei Gegenwart von Komplexbildnern des Eisens vergleiche die zahlreichen Originalabhandlungen von Baudisch (zitiert[644])).

Oxydation von Ferrosalzen durch Wasserstoffperoxyd.

Die Reaktion zwischen Fe¨ und H_2O_2 hat die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders deshalb vielfach auf sich gezogen, weil sie an mehreren wichtigen gekoppelten oder induzierten Reaktionen teilnimmt.

Nachdem Schönbein[82]) 1857 gefunden hatte, daß die Jodausscheidung aus einem neutralen H_2O_2 - KJ-Gemisch durch Fe¨ sehr beschleunigt werden kann, ist diese zum Nachweis des H_2O_2 wichtige Reaktion sehr gründlich studiert worden. (Die zugehörige Literatur siehe bei Birckenbach: Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxydes (Stuttgart 1909, F. Enke, S. 55ff.) und G. Woker: Katalyse II, 1, S. 478 sowie dieses Handbuch IV, 2, S. 542); eine weitere mit Fe¨ und H_2O_2 gekoppelte Reaktion fand 1894 Fenton[224]), welcher zeigte, daß Polyoxyalkohole, Oxysäuren usw., die von H_2O_2 allein nicht wesentlich angegriffen werden, in Gegenwart von Fe¨ rascher Oxydation verfallen.

Wieland und Franke[685]) konnten zeigen, daß die Oxydation durch H_2O_2 viel schneller verläuft als die durch O_2 (vgl. S. B 14).

Für die Aufklärung des Mechanismus der Oxydation von Fe¨ zu Fe¨˙ entsteht hier dadurch eine besondere Schwierigkeit, daß Eisenverbindungen H_2O_2 auch rein katalytisch zersetzen. Die hieraus sich ergebende Frage, ob Fe¨, Fe¨˙ oder irgendwelche Zwischenverbindungen die Katalyse hervorrufen, oder ob mehrere von ihnen katalytisch wirksam sind, wird in dem Abschnitt „Katalyse" im Zusammenhang behandelt, so daß hier nur zu erörtern bleibt, was sich über den Weg der Oxydation von Fe¨ durch H_2O_2 unter verschiedenen Bedingungen aussagen läßt.

In Analogie zu der Oxydation von Fe¨ durch O_2 oder andere Oxydationsmittel (siehe oben) fanden Manchot und Wilhelms[283]) auch bei der Einwirkung von H_2O_2 auf neutrale Fe¨-Lösungen eine Aktivierung des H_2O_2 derart, daß in Gegenwart von KJ als Acceptor für die Bildung von 1 Fe¨˙ 2 Atome Jod freigemacht wurden, woraus sie — wie in den bereits behandelten Fällen — auf die Bildung eines Primäroxydes Fe_2O_5 schlossen; in sauren Lösungen zersetzt dagegen das Eisen katalytisch H_2O_2. Durch Potentialmessungen und elektrometrische Titration konnten diese Ergebnisse im wesentlichen von Goard und Rideal[524]) bestätigt werden, die beim Eintropfen von verdünnten neutralen Fe¨-Lösungen in n/1000-H_2O_2 bei 0° einen Potentialabfall fanden, wenn auf 3 H_2O_2 2 Fe¨ zugesetzt waren, was der Bildung von Fe_2O_5 entspricht, während bei höherer Temperatur und mit konzentrierteren Eisenlösungen weniger H_2O_2 verbraucht wurde; in saurer Lösung war die Bildung eines Primäroxydes nicht festzustellen. Manchot und Lehmann[642]) haben neuerdings die älteren Versuche nach verschiedenen Richtungen erweitert, so daß sich nun folgendes Bild ergibt: 1. Wird in der Kälte in sehr verdünnte neutrale H_2O_2-Lösung (1 H_2O_2 auf 9000—900 Lit.) verdünnte Fe¨-Lösung unter starkem Rühren langsam eingetropft, so werden auf 1 Fe¨ 1½ H_2O_2 zerstört, wovon ½ O vom Eisen aufgenommen wird, während 1 O gasförmig entweicht oder von einem Akzeptor (KJ) verbraucht wird; wenn alles Fe¨ oxydiert ist, hört die induzierende Wirkung auf (1. Grenzfall). 2. Wird umgekehrt H_2O_2 allmählich in die Fe¨-Lösung eingetropft, so wird nur ½ H_2O_2 auf 1 Fe¨ zerstört (2. Grenzfall). 3. Werden die Lösungen schnell zusammengegeben, so findet man einen Verbrauch von H_2O_2, der zwischen beiden Grenzfällen liegt. (Ähnliches findet auch Hale[697])).

Diese Tatsachen lassen sich so deuten, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ stets primär zu Fe_2O_5 oxydiert wird. Es kann nun entweder zerfallen oder andere Substanzen (KJ) oxydieren (Grenzfall 1) oder aber auch mit noch vorhandenem $Fe^{\cdot\cdot}$ reagieren gemäß der schematischen Gleichung $Fe_2O_5 + 4\,FeO \rightarrow 3\,Fe_2O_3$. Im 2. Grenzfall ist die letzte Möglichkeit quantitativ verwirklicht.

4. Werden konzentrierte Lösungen benutzt (1 H_2O_2 auf 500—0,45 Lit.), so steigt die zersetzte Menge des H_2O_2 von 1,5 Molen auf 12,3 Mole H_2O_2 an. Dies kann so gedeutet werden, daß das primär entstandene Fe_2O_5 mit H_2O_2 unter wechselseitiger Reduktion reagiert, wobei teilweise Rückbildung von $Fe^{\cdot\cdot}$ erfolgt, das dann analog weiter wirkt*). Daß die Reaktion nicht zu einer „Katalyse" ausartet, wird am besten durch die starke Verminderung des H_2O_2 erklärt. Es sinkt damit die Möglichkeit einer Reduktion von Fe_2O_5 zu $Fe^{\cdot\cdot}$. Sobald kein $Fe^{\cdot\cdot}$ mehr vorhanden ist oder neu gebildet werden kann, wird auch kein H_2O_2 mehr zerstört.

5. In saurer Lösung verlaufen die Reaktionen grundsätzlich ähnlich wie in den neutralen Lösungen, jedoch weniger übersichtlich; in sehr verdünnten sauren Lösungen wird die primäre Oxydation verzögert, die sekundäre Übertragung des Sauerstoffs aber beschleunigt, derart, daß bei wenig Säure die $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen langsamer, bei viel Säure viel schneller verschwinden als in neutraler Lösung. Für etwas konzentriertere saure H_2O_2-Lösungen werden nicht die hohen Zersetzungsgrade erreicht, wie in neutralen Lösungen; die Zahl der zerstörten Mole von H_2O_2 beträgt höchstens 3, fallend mit steigender $H^{\cdot}$-Konzentration, so daß die Säure den Umsatz von H_2O_2 vermindert und verlangsamt. Auch die Versuche mit KJ werden in sauren Lösungen bei höherer H_2O_2-Konzentration durch Nebenreaktionen gestört. Man sieht hieraus, daß nur in neutralen sehr verdünnten Lösungen ein einigermaßen eindeutiger Ablauf der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 stattfindet, während bei höherer Konzentration und in Gegenwart von Säure offenbar verschiedene Reaktionen nebeneinander herlaufen.

Zu demselben Ergebnis scheinen auch ausgedehnte Versuche von Wieland und Franke[627]) zu führen, welche die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 in Gegenwart von zahlreichen organischen Säuren — also die Reaktion von Fenton[224]) — verfolgten, wobei naturgemäß nicht mit sehr verdünnten H_2O_2-Lösungen gearbeitet werden konnte. Sie fanden — besonders stark bei Ameisensäure, Oxy- und Aminosäuren, weniger deutlich bei Ketosäuren — einen in 5—10 Sekunden ablaufenden „Primärstoß", bei dem 20—50 Äquivalente H_2O_2 für die Bildung von 1 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zerstört wurden; später verläuft die Reaktion wie der durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ katalysierte H_2O_2-Zerfall, da eine schnelle Umwandlung des $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ stattfindet**). Trotzdem ist auch nach dem Primärstoß noch $Fe^{\cdot\cdot}$ nachweisbar (Neubildung durch die organischen Stoffe). Wieland und Franke lehnen Manchots Primäroxydtheorie nicht direkt ab, halten sie aber bei der Deutung der beobachteten Erscheinungen nicht für ausreichend und bevorzugen eine ähnliche Erklärung wie bei der Oxydation durch O_2 (S. B 12), während Manchot und Lehmann[642]) ihre Theorie auch

*) Der Nachweis von $Fe^{\cdot\cdot}$ wurde mit αα'-Dipyridyl geführt, während mit $K_3[Fe(CN)_6]$ in Gegenwart von H_2O_2 nur dann geprüft werden kann, wenn das letzte sehr verdünnt ist, weil es sonst $K_3[Fe(CN)_6]$ in $K_4[Fe(CN)_6]$ verwandelt.

**) Auch die in neuester Zeit von Wieland und Franke[691, 692]) angestellten Untersuchungen über die Induktionswirkung von $Fe^{\cdot\cdot}$ auf die Oxydationswirkung des H_2O_2 gegenüber arseniger, phosphoriger und unterphosphoriger Säure zeigten das gleiche Ergebnis.

in diesem Falle zu erweisen suchen. Es möge noch vermerkt werden, daß Versuche von Goldschmidt, Askenasy und Pierros[660]) über die Induktion der Reaktion zwischen H_2O_2 und Glykolsäure durch $Fe^{\cdot\cdot}$ sich leicht mit der Peroxydtheorie deuten lassen.

Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch andere Oxydationsmittel.

Kaliumpersulfat reagiert nach Price[253]) mit Ferrosalz so schnell, daß eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht möglich ist. Nach einem besonderen Verfahren konnte jedoch Saal[654]) aus Potentialmessungen feststellen, daß die Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + S_2O_8''$ bimolekular verläuft; der Einfluß von $H^{\cdot}$ und Neutralsalzen wurde ebenfalls ermittelt.

Unterchlorige Säure soll nach Manchot[288]) bei Gegenwart von Weinsäure als Akzeptor unter Bildung von FeO_3 als Primäroxyd reagieren.

Mercurichlorid reagiert bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit Ferrosalz unter Abscheidung von Mercurochlorid, im Dunkeln wird dagegen die umgekehrte Reaktion beobachtet, so daß sie sich zur Umwandlung von Licht in Elektrizität in einem Lichtakkumulator eignet (Winther[374, 375, 400, 437])).

Schwefeldioxyd kann ebenfalls oxydierend wirken. Nach Wardlaw und Clews[487]) wird in sehr stark salzsauren $FeCl_2$-Lösungen bei etwa 90—115° durch SO_2 unter Schwefelabscheidung ein Teil des $Fe^{\cdot\cdot}$ (höchstens 9 Proz.) in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ übergeführt; in Lösungen mit weniger als 16,5 Proz. HCl findet Oxydation nicht mehr statt, während andererseits $FeCl_3$-Lösungen von 10—18 Proz. in konzentrierter Salzsäure bei 115° durch SO_2 nicht reduziert werden. Die Reaktionsgleichung lautet $4\,FeCl_2 + SO_2 + 4\,HCl = 4\,FeCl_3 + 2\,H_2O + S$. In sehr stark phosphorsauren Lösungen von Ferrophosphat tritt nach Wardlaw, Carter und Clews[488]) bei etwa 115—150° durch SO_2 völlige Oxydation des Eisens unter Abscheidung von Schwefel ein. Die Untersuchung der Geschwindigkeit dieser Reaktionen durch Carter und Butler[514]) führte zu der Vorstellung, daß zuerst umkehrbar ein Reduktionsprodukt X von SO_2 entstehe, das dann nicht umkehrbar unter Bildung von S zerfällt: $Fe^{\cdot\cdot} + SO_2 \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + X$ (umkehrbar); $X \rightarrow S$ (nicht umkehrbar). Die Natur des Zwischenproduktes konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Brom oxydiert $FeCl_2$- und $FeSO_4$-Lösungen fast momentan. Untersuchungen über die Geschwindigkeit wurden von Francis[590b]) durchgeführt.

Thallisulfat oxydiert $FeSO_4$-Lösungen nach einer Reaktion 2. Ordnung (Berry[524b]).

Jod oxydiert $FeSO_4$-Lösungen im Dunkeln nach einer Reaktion 2. Ordnung mit großem Temperaturkoeffizienten; im Licht änderte sich die Reaktionsordnung und der Temperaturkoeffizient sinkt. Diese Reaktion sowie die weiteren zwischen Ferrosalzen einerseits, Arsensäure und Silbersulfat andererseits, die sämtlich zu Gleichgewichten führen, sind im Abschnitt Ferrisalze, S. B 146ff. näher besprochen.

Ferroion als Katalysator bei Oxydationsreaktionen.

Man kann bei den Oxydationsreaktionen, die durch $Fe^{\cdot\cdot}$ beschleunigt werden, zwei Arten unterscheiden: 1. Das Ferroion wird mitoxydiert, es tritt also als Induktor bei einer gekoppelten Reaktion auf; sowie alles $Fe^{\cdot\cdot}$ oxydiert ist, hört auch seine Wirkung auf. 2. Das $Fe^{\cdot\cdot}$ wird nicht mitoxydiert, wir haben den Fall einer reinen Katalyse.

Beide Arten lassen sich auf ein und dasselbe Schema zurückführen. Durch das Oxydationsmittel (Aktor) wird zunächst das Eisen (Induktor) in ein Peroxyd (nach Manchot[288]) Fe^{IV}, Fe^{V} oder Fe^{VI}) überführt, das dann die Substanz (Akzeptor) oxydiert, indem es im ersten Fall in $Fe^{\cdots}$, im zweiten Fall aber wieder in $Fe^{\cdot\cdot}$ übergeht (hier kann die höhere Oxydationsstufe natürlich auch $Fe^{\cdots}$ sein). Andererseits können manche gekoppelten Reaktionen auch in der Weise aufgefaßt werden, daß das Oxydationsmittel durch $Fe^{\cdot\cdot}$ unter Bildung von $Fe^{\cdots}$ zu einer instabilen mittleren Wertigkeitsstufe reduziert wird, die dann den Akzeptor leicht oxydieren kann, während sie selbst in ihre niedere Oxydationsstufe übergeht (s. Luther[299, 344])).

1. Gekoppelte Reaktionen. Von diesen sind schon mehrere genauer abgehandelt worden, so die Oxydation von arseniger und unterphosphoriger Säure durch Sauerstoff (S. B 11), die Oxydation von Weinsäure und Chlorid durch Kaliumpermanganat (S. B 14), die von Jodid durch Kaliumbichromat (S. B 16), und die von organischen Substanzen und Jodid durch Wasserstoffsuperoxyd (S. B 18). In nachstehender Tabelle sind einige weitere Beispiele angeführt.

Gekoppelte Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Induktor.

Actor	Acceptor	Beobachter
Sauerstoff	Arsenige Säure	Manchot[282]), Wieland, Franke[663]), Smith u. Spoehr[599c])
	Schweflige Säure	Meyer u. Binneker[175]), Smith u. Spoehr[599c]), Miyamoto[672])
	Oxalsäure	Lemoine[190]), Jorissen[263])
	Kaliumoxalat	Mittra u. Dhar[502, 569])
	Nickelohydroxyd	Mittra u. Dhar[502, 569])
	Unterphosphorige Säure	Wieland, Franke[663])
	Phosphorige Säure	Wieland, Franke[663])
	Organische Stoffe	Fenton[224, 264a, 319b]), Thunberg[383b]), Wieland, Franke[663])
Wasserstoffsuperoxyd	Kaliumjodid	Schönbein[82]), Manchot[283, 642])
	Kobalthydroxyd	Job[271])
	Cerhydroxyd	Job[271])
	Organische Stoffe	Schönbein[82]), Manchot[283]), Fenton[224, 254]), Cross[255]), Rhömann u. Shmamine[414]), Wieland u. Franke[627])
Kaliumpermanganat	Chlorid	Manchot[288]) u. a.
	Organische Stoffe	Manchot[288]), Doroschewski u. Pawlow[459])
Kaliumpersulfat	Kaliumjodid	Schilow[299]), Price[253]), Saal[654])
	Thiosulfat	Schilow[299])
Kaliumbichromat	Kaliumjodid	Manchot[288]), Benson[297]), Gortner[359])
Kaliumbromat	Arsenige Säure	Schilow[299])
	Kaliumjodid	Schilow[256])
Oxalsäure	Mercurichlorid	Winther[374, 375])
Chlor	Zucker	Fenton u. Jackson[254])
Brom	Benzol	Noyes u. Sammet[289])

2. Reine Katalyse. Sie scheint bei Oxydationsreaktionen selten vorzukommen. Manchot[642]) und Wieland[627]) fanden sie bei der Oxydation des

Wasserstoffsuperoxydes in konzentrierten Lösungen von H_2O_2 (s. S. B 18), Wieland und Franke bei der Autoxydation einiger organischer Substanzen[663]) (S. B 12). Auch bei der Oxydation von $SnCl_2$ durch Luft scheint sie vorzuliegen. Denn Warynski und Towtkiewicz[438]) stellten fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Systems durch geringe Mengen von $FeCl_2$ auf das Vierfache ansteigt. Man kann sich diese Katalyse am einfachsten in der Weise vorstellen, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ zunächst durch Luft zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert wird, das dann das $Sn^{\cdot\cdot}$ unter Rückbildung von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ überführt. Auch in der lebenden Zelle wäre an eine katalytische Wirkung des Eisens bei der Atmung zu denken (Warburg[545]), Madelung[399])). Das zweiwertige Eisen reagiert mit molekularem Sauerstoff zu höherwertigem Eisen, das dann die organische Substanz unter Rückbildung zu zweiwertigem Eisen verbrennt (s. dagegen Hennich[599]) und Handovsky[661])).

Weitere Angaben sind im Abschnitt „Katalyse“ zu finden.

Die einzelnen Ferroverbindungen.

Eisenhydrid s. Teil A.

Eisen(2)fluorid, Ferrofluorid, FeF_2.

Es sind das wasserfreie Salz und zwei Hydrate beschrieben worden.

Das **wasserfreie FeF_2** kann man nach Poulenc[193, 203]) durch Erhitzen von feinverteiltem Eisen oder von wasserfreiem Ferrochlorid auf Dunkelrotglut im Fluorwasserstoffstrom erhalten (s. a. Ruff[633, 686])). Dabei bildet es sich als weiße kristallinische Masse, die nach Schmelzen bei etwa 1100° zu verdampfen beginnt und sich an den kälteren Teilen der Apparatur als weiße, kleine Prismen kondensiert. Außerdem kann man das wasserhaltige Ferrofluorid in einer HF-Atmosphäre entwässern (Scheurer-Kestner[100])) oder Ferrifluorid durch Wasserstoff bei 400° reduzieren (Jellinek[641]), Ruff u. Ascher[686])).

Das Salz kristallisiert im tetragonalen Rutiltyp (s. Fig. B 2). Die Kantenlängen des Elementarkörpers betragen nach V. M. Goldschmidt[576]) a = 4,83 Å und c = 3,36 Å, während Ferrari[581]) sie zu a = 4,67 Å und c = 3,297 Å angibt. Der Abstand Fe—F ist danach etwa 2,11 Å. Aus den röntgenographischen Daten berechnet sich die Dichte zu 3,98 bzw. 4,333. Poulenc hat diese zu 4,09 gefunden; ebenso Biltz und Rahlfs[625]) $d^{25}/_4 = 4{,}09$. Der Schmelzpunkt liegt wahrscheinlich oberhalb 1000° (Biltz und Rahlfs).

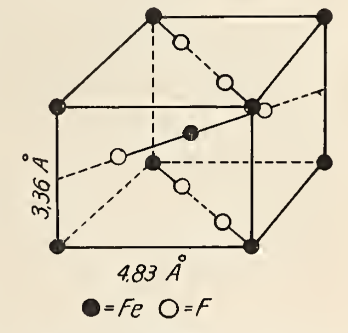


Fig. B 2. Kristallstruktur von FeF_2.

In Wasser, verd. Säuren und organischen Flüssigkeiten ist FeF_2 wenig oder nicht löslich (Poulenc); nur Flußsäure löst mehr; conc. H_2SO_4, HNO_3, NaOH zersetzen das Salz.

An der Luft und im H_2O-Dampf oxydiert es sich beim Erhitzen auf Rotglut[193]) schnell.

Durch Wasserstoff wird Ferrofluorid bei hohen Temperaturen zu Fe reduziert, wobei sich ein meßbares Gleichgewicht einstellt: $FeF_2 + H_2 \rightleftarrows Fe + 2\,HF$. Es muß dann bei konstanter Temperatur gelten:

$$\frac{[p_{HF}]^2}{[p_{H_2}]} = K'$$

Die von Jellinek und Rudat[641]) nach der Strömungsmethode gemessenen Partialdrucke des HF und die daraus berechneten Werte von K' sind in nachstehender Tabelle verzeichnet, wobei die mit einem * versehenen Daten von der Fe-HF-Seite, die anderen von der FeF_2-H_2-Seite erhalten wurden (Gesamtdruck = 1 Atm.):

$T_{abs.}$	773*	773*	873	973	973*
p_{HF} Atm.	0,04	0,047	0,093	0,215	0,213
$K' \cdot 10^3$	1,7	2,3	9,5	58,9	57,7

Aus diesen Daten kann man mit Hilfe der Dissoziationskonstante des HF den Dampfdruck des Fluors über festem FeF_2 berechnen. Denn es ist

$$\frac{[p_{H_2}][p_{F_2}]}{[p_{HF}]^2} = K''.$$

Multipliziert man die obere mit dieser Gleichung, so erhält man

$$[p_F] = K' \cdot K'' = \text{Tension des Fluors in Atm.}$$

Die Dissoziationskonstante des HF ist von Jellinek aus dessen Bildungswärme berechnet worden. Man erhält damit für die Fluortensionen des FeF_2 folgende Werte:

$T_{abs.}$	773	873	973
$\log p_{F_2}$:	— 40,05	— 35,14	— 31,06

Diese Zahlen lassen sich weiter zur Berechnung der Bildungswärme des Ferrofluorids verwerten. Es ist

$$\log [p'_{F_2}] - \log [p''_{F_2}] = -\frac{Q}{4{,}571}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right),$$

woraus sich für Q, die Bildungswärme des FeF_2, 154,2 kcal bei 873° abs. Temp. ergibt. Experimentell ist die Bildungswärme des wasserfreien Fluorids noch nicht bestimmt worden. Wenn man aber die Hydratations- und Lösungswärme zu ungefähr 15 kcal abschätzt, erhält man für die Bildungswärme des $FeF_2 \cdot aq$ eine Zahl, die der experimentell ermittelten recht nahe kommt (s. unten).

Weitere chemische Reaktionen bei Ruff und Ascher[686]).

Hydrate des Ferrofluorids. Durch Auflösen von Eisen in Flußsäurelösung und Abdampfen der Lösung oder Fällen mit Alkohol erhält man weiße bis grünlichgefärbte Kristalle, die nach Poulenc[193, 203]) die Zusammensetzung $FeF_2 \cdot 4\,H_2O$ besitzen, nach Scheurer-Kestner[100]) aber $FeF_2 \cdot 8\,H_2O$ (letztere Angabe ist zweifelhaft). Sie sind in Wasser wenig, dagegen mehr in Flußsäure löslich. An der Luft erhitzt gehen sie in Eisenoxyd über. Die Dichte des Tetrahydrates fanden Biltz und Rahlfs[625]) zu $d^{25}/_4 = 2{,}095$.

Die Bildungswärme beträgt:

$Fe + F_2\,(Gas) + aq = FeF_2 \cdot aq + 177{,}2$ kcal (v. Wartenberg[575])).

Die Bildungswärme bei der Neutralisation bestimmte Petersen[185]):

$$Fe(OH)_2 + 2\,HF \cdot aq = FeF_2 \cdot aq + 26{,}53 \text{ kcal.}$$

Doppelfluoride*). Aus den Lösungen der Komponenten sind folgende Doppelsalze erhalten worden:

$FeF_2 \cdot KF$	grüne, körnige Kristalle	(Berzelius[35])).
$FeF_2 \cdot KF \cdot 2\,H_2O$	fleischfarben	(Wagner[171])).
$FeF_2 \cdot 2\,NH_4F$	braun	(Wagner[171])).
$FeF_2 \cdot NH_4F \cdot 2\,H_2O$	grün, oktaedrisch	(Wagner[171])).
$FeF_2 \cdot TiF_4 \cdot 6\,H_2O$	grüngelb, hexagonal (?)	(Weber[101])).

Eisen(2)-chlorid, Ferrochlorid, $FeCl_2$.

Ferrochlorid kommt wasserfrei im Sublimationsprodukt des Vesuvs[562]), als Doppelsalz in Kalisalzlagern (s. S. B 32) vor. Außer dem wasserfreien Salz sind noch mehrere Hydrate bekannt.

$FeCl_2$, wasserfrei, bildet sich unter anderem

1. durch Erhitzen von Eisendraht im Chlorwasserstoffstrom (Liebig und Wöhler[25]), Nilson, Pettersson[176]), Girardet[381]), Biltz, Birk[539]), Bagdasarian[621])) oder im NH_4Cl-Dampf (K. A. Hofmann[573b]);

*) Ammine s. S. B 90.

2. durch Eindampfen einer neutralen Ferrochloridlösung und Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Ammoniumchlorid, bis alles Ammoniumchlorid wegsublimiert ist (Geuther und Forsberg[93]);
3. durch Sublimieren von wasserfreiem Ferrichlorid im Wasserstoffstrom unterhalb Rotglut (Wöhler[110]); vgl. Vanino, Praep. Chem. (III, 1925) I, 632);
4. durch Entwässern von $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ im HCl-Strom (Biltz und Hüttig[485])).

Von diesen Verfahren wählt man für die Darstellung des Anhydrids entweder Nr. 1 oder Nr. 4. In einem Porzellan- oder Quarzrohr wird Blumendraht eingeführt und trockenes HCl durchgeleitet. Beim Erhitzen des Eisens auf helle Rotglut verdampft das entstandene flüssige Ferrochlorid und setzt sich in den kälteren Teilen des Rohres ab. Oder man entwässert $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$, indem man es im HCl-Strom bei 130° erhitzt.

Eigenschaften.

Bildungswärme s. S. B 28.

Das reine Ferrochlorid bildet weiße talkartige Schuppen, die durch oberflächliche Oxydation an feuchter Luft sehr schnell gelblich werden (Liebig und Wöhler[25]), Davy[5]), Rogstadius[99]), Pagenstecher[6])). Es besteht aus sechsseitigen optisch einachsigen Tafeln (Sénarmont[79])).

Die *Kristallstruktur* ist nach röntgenspektroskopischen Aufnahmen von Bruni und Ferrari[620]) bestimmt worden. $FeCl_2$ kristallisiert rhomboëdrisch, isomorph mit den Chloriden von Mg, Cd, Mn, Co und Ni. Das Verhältnis der Axen wird zu c : a = 2,40 angegeben. Weitere Angaben über das $FeCl_2$ selbst fehlen. Man kann aber aus den gemessenen Daten von $MgCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ entnehmen, daß das Elementarrhomboeder 16 Molekeln enthält und eine Kantenlänge von a = ~ 10,0 Å besitzen muß, während die Kanten des Elementarprismas die Längen a = 7,0 Å und c = 17,0 Å haben.

Die Dichte beträgt nach älteren Bestimmungen 2,528 (Filhol[58, 60])) und 2,988 (Grabfield[157]), während Biltz und Birk[539]) für $d^{25}/_4 = 3{,}162$ gefunden haben.

Die *magnetische Massensuszeptibilität* hat nach Honda und Ishiwara[450, 459a]) folgende Werte (vgl. auch S. 118):

T_{Cels} :	— 182,1	— 156,0	— 137,3	— 119,9	— 78,4	— 43,2	— 24,6
$\chi \cdot 10^6$:	449,0	301,4	249,3	215,5	160,8	133,7	122,0
T_{Cels} :	— 5,5	+ 16,5	93,2	291,2	473,0	624,9	692,3
$\chi \cdot 10^6$:	112,0	101,2	78,5	50,4	36,8	33,0	22,9

Zwischen — 190° und + 400° ändert sich χ nach der allgemein gültigen Formel $\chi(T + \Delta) = \text{konst.}$ (T = abs. Temp., Δ = Konstante); oberhalb 400° wird aber die Abnahme von χ langsamer als der Gleichung entspricht. Aus den Zahlen Ishiwaras ergibt sich die Weißsche Magnetonenzahl zu 25,9[475a, 627d]). Ältere Messungen sind bei Ishiwara[450]) zusammengestellt. (Siehe auch S. B 32).

Das *Molekulargewicht* des Ferrochloriddampfes ist verschiedentlich durch Dichtebestimmungen festgestellt worden. Dabei fand V. Meyer[160]) bei Gelbglühhitze ein Molgewicht, das zwischen der einfachen und der doppelten Formel steht. Dewar und Scott[158]) bestimmten die Dichte zu 4,0 (Luft = 1) und Nilson und Pettersson[176]) zu 4,29 bei 1400—1500° und 4,34 bei 1300—1400°. Daraus ergibt sich, daß bei hohen Temperaturen das Ferrochlorid aus einfachen Molekeln besteht (theoretische Dichte = 4,37), während anscheinend bei tieferen Doppelmolekeln vorherrschen. Für das Molgewicht in Pyridin geben Werner und

Schmuljow[245]) aus der Siedepunktserhöhung etwa 110 an, während die Theorie für einfache, nicht dissoziierte Moleküle 126,8 verlangt; Schroeder[319]) zweifelt aber diese Bestimmung an.

Der *Schmelzpunkt* liegt bei 673/674° nach Ferrari[657, 658]), bei 670° nach Honda, Ishiwara[459a]); es verdampft bei noch höherer Temperatur, wobei es in indifferenten Gasen ein wenig in Eisen und Ferrichlorid zerfällt (V. Meyer[160])), während im Salzsäurestrom diese Zersetzung unterbleibt. Der Siedepunkt liegt bei 1030° (Maier[555])).

Für den *Dampfdruck* des flüssigen $FeCl_2$ fand Maier[555]) folgende Zahlen (Auszug):

t° C:	699	782	845	884	923	951	995
p mm Hg:	12,0	47,1	107,8	172,7	267,6	371,4	593.

Hieraus ist der angegebene Siedepunkt extrapoliert und es ergibt sich daraus die Verdampfungswärme zu 32,1 kcal/Mol.

Geschmolzenes $FeCl_2$ leitet den elektrischen Strom sehr gut (Hampe[179a]).

Mit $MgCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$ und $MnCl_2$ bildet es, wie man schon aus der Kristallstruktur erwarten konnte, lückenlose Reihen von Mischkristallen, mit $CaCl_2$ dagegen weder Mischkristalle noch Doppelsalze (Ferrari[658, 679, 696])).

Es ist sehr hygroskopisch und verwandelt sich leicht in eines seiner Hydrate. In Methyl- und Äthylalkohol sowie Aceton löst sich $FeCl_2$ gut, in Pyridin wenig (über Reaktionen dieser Lösung s. Schroeder[319])), in flüssigem Schwefelwasserstoff gar nicht. Mit letzterem setzt es sich bei Ausschluß von Wasser weder bei tiefen Temperaturen noch bei Zimmertemperatur um (Ralston und Wilkinson[635]))

An trockener Luft erhitzt, oxydiert es sich je nach den Erhitzungsbedindungen zunächst zu $FeCl_3$ und Fe_2O_3 oder Fe_3O_4, dann geht das $FeCl_3$ teilweise in Fe_2O_3 und Cl_2 über. An feuchter Luft geht es allmählich, beim Erhitzen im Wasserdampfstrom schnell in Magnetit über.

Verhalten gegen NH_3 s. S. B 90, gegen NO S. B 98.

Mit NOCl reagiert das wasserfreie Ferrochlorid in der Weise, daß jenes zunächst angelagert wird, wobei die sehr labile, schwarze Verbindung $FeCl_3 \cdot NO$ entsteht. Das Stickoxyd wird aber sehr leicht wieder abgespalten und dafür NOCl angelagert unter Bildung der braunen Verbindung $FeCl_3 \cdot NOCl$ (Gall und Mengdel[623])).

Bei höheren Temperaturen wird $FeCl_2$ leicht durch *Wasserstoff* reduziert (Umkehrung der Bildungsreaktion: $FeCl_2 + H_2 \rightleftarrows Fe + 2\,HCl$). Es muß sich also ein Gleichgewicht einstellen, und wenn $FeCl_2$ und Fe als Bodenkörper vorliegen, muß

$$\frac{[p_{HCl}]^2}{[p_{H_2}]} = K$$

sein, wobei p_{HCl} und p_{H_2} die Teildrucke von HCl und H_2 bedeuten. Die Bestimmung dieses Gleichgewichts wurde dynamisch von Bagdasarian[624]) bei Temperaturen zwischen 700° und 1000° ausgeführt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und der Fig. B 3 wiedergegeben. Bagdasarian arbeitete im allgemeinen im strömenden Wasserstoff, den er über Ferrochlorid leitete, da sich von dieser Seite her das Gleichgewicht sehr schnell einstellt, während es von der anderen Seite nur sehr langsam erreicht wird. Die auf letztere Weise gewonnenen Daten sind in der Tabelle mit einem Stern bezeichnet.

Temp. °C	Teildruck (Atm.) von HCl	H_2	$K = \frac{[p_{HCl}]^2}{[p_{H_2}]}$
702	0,220	0,780	0,064
725*	0,282	0,718	0,11
800	0,416	0,584	0,297
925	0,573	0,427	0,767
932	0,584	0,416	0,813
1005*	0,695	0,305	1,63

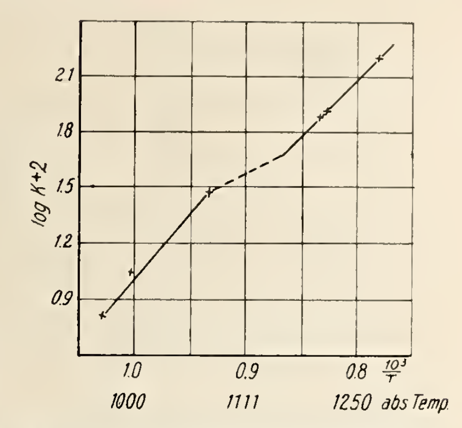


Fig. B 3. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion: $FeCl_2 + H_2 \rightleftarrows Fe + 2\,HCl$.

Vom thermodynamischen Standpunkt muß man erwarten, daß, wenn in den Bodenkörpern keine Umwandlungen auftreten, der log der Gleichgewichtskonstanten ungefähr geradlinig von der reziproken Temperatur abhängt. Wie die Fig. B 3 zeigt, ist das aber keineswegs der Fall. Da in dem Meßbereich die Umwandlungen von α-Fe in β-Fe und von β-Fe in γ-Fe liegen, glaubt Bagdasarian die Abweichungen von der Geradlinigkeit damit erklären zu können. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß durch die beiden Umwandlungen des Eisens, die mit sehr geringer Wärmetönung verlaufen, eine so starke Änderung der Gleichgewichtskurven verbunden ist.

Ferrochloridhydrate.

Mit Sicherheit kennt man das 1-, 2-, 4- und 6-Hydrat.

$FeCl_2 \cdot H_2O$. Durch thermischen Abbau des 2-Hydrates gelangte Lescoeur[204]) zu einem Produkt, das weniger als ein Mol H_2O enthielt und bei 155° einen konstanten Druck von 55 mm besaß. Danach müßte ein Monohydrat existieren; dies wird durch thermischen Abbau und magnetische Messungen von Honda und Ishiwara [459a]) bestätigt.

$FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Außer durch Entwässern von $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ erhält man das Dihydrat entweder aus einer stark salzsauren Lösung von Ferrochlorid bei Zimmertemperatur (Sabatier[152, 206])) oder aus wäßrigen Lösungen oberhalb 75° (72,6° nach Boeke[394])), oder durch Belichtung einer ätherischen Lösung von $FeCl_3 \cdot aq$ (Jonas[54])). Es besteht aus feinen blaßgrünen monoklinen Nadeln[394]) von der Dichte 2,358 (Heyne [403])). Bildungs- und Lösungswärme s. S. B 28.

Der Dampfdruck p des festen Salzes hat nach Lescoeur[204]) folgende Werte:

Temp. in °C	90	100	110	120	125
p mm Hg	30	48	75	130	188

$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$, das gewöhnliche Handelspräparat, kristallisiert aus den wäßrigen Lösungen von Ferrochlorid, die man am besten durch Auflösen von überschüssigem Eisen in Salzsäure erhält, von 12,3° bis etwa 70° in durchsichtigen, bläulichen, monoklinen Kristallen (a : b : c = 1,18 : 1 : 1,63, β = 111°) (v. Bonsdorff[29]), Schabus[66]), Lescoeur[204, 207]), Sabatier[206]), Johnsen [300])). Auch durch Einleiten von HCl in konz. wässerige $FeCl_2$-Lösung kann man es oberhalb 12,3° erhalten. Hierbei ist aber Vorsicht geboten, da bei Anwesenheit von viel HCl das Dihydrat entsteht. Quantitative Untersuchungen darüber fehlen noch.

Das spezifische Gewicht beträgt nach Filhol[58, 60]) und Schabus[66]) 1,93, nach Johnsen[300]) 1,96. — Bildungs- und Lösungswärme s. S. B 28.

Die magnetische Suszeptibilität wurde von Ishiwara[450]) bei verschiedenen Temperaturen gemessen:

T_{Cels}:	— 181,2	— 156,5	— 129,0	— 99,6	— 69,9
$\chi \cdot 10^6$:	210,0	156,2	123,1	101,9	87,9
T_{Cels}:	— 50,1	— 39,3	— 13,1	+ 19,4	
$\chi \cdot 10^6$:	79,1	76,0	68,0	60,1	

Hieraus folgt eine Magnetonenzahl von etwa 26. Vgl. Cabrera[627d, 475a]).

Während das 4-Hydrat bei Zimmertemperatur zerfließlich ist, verwittert es beim schwachen Erwärmen oder über Schwefelsäure zum 2-Hydrat. Der Dampfdruck beträgt bei 70° etwa 120—130 mm (Lescoeur [204])).

$FeCl_2 \cdot 6\,H_2O$ wurde zuerst von Lescoeur[204, 207]) beschrieben, während Sabatier[206, 216]) diesen Befund bestritt. Durch Aufnahme der Löslichkeit des Ferrochlorids im Wasser bei tiefen Temperaturen gelang es Agde und Schimmel[632, 646]), dieses Hydrat mit Sicherheit nachzuweisen. Man erhält es, wenn man eine bei etwa 10° gesättigte neutrale Ferrochloridlösung bis — 15° abkühlt. Dabei fällt es als hellgrüne Masse aus. Auch beim Einleiten von HCl in gesättigte $FeCl_2$-Lösung bildet sich das 6-Hydrat, wenn man dafür sorgt, daß die Temperatur unterhalb 12° bleibt. Bei 12,3° wandelt es sich in das 4-Hydrat um.

Thermochemie des Ferrochlorids und seiner Hydrate.

Bildungswärmen:

[Fe] + 2 HCl · aq	= $FeCl_2$ · aq + H_2	+ 21,32 kcal	(Thomsen[159]))
[Fe] + 2 HCl · 200 H_2O	= $FeCl_2$ · aq + H_2	+ 20,8 kcal	(Richards u. Burgeß[378]))
[Fe] + (Cl_2) + aq	= $FeCl_2$ · aq	+ 99,95 kcal	(Thomsen[159]))
[Fe] + (Cl_2)	= [$FeCl_2$]	+ 82,05 kcal	(Thomsen[159]))
[Fe] + (Cl_2)	= [$FeCl_2$]	+ 82,2 kcal	(Berthelot[133a]))

Hydratationswärmen:

[$FeCl_2$] + 4 H_2O (flüssig)	= [$FeCl_2$ · 4 H_2O]	+ 15,2 kcal	(Thomsen[159]) und Sabatier[152]))
[$FeCl_2$] + 2 H_2O (flüssig)	= [$FeCl_2$ · 2 H_2O]	+ 9,2 kcal	(Sabatier[152]))

Lösungswärmen:

[$FeCl_2$] + 350 H_2O	= $FeCl_2$ · aq	+ 17,9 kcal	(Thomsen[159]))
[$FeCl_2$ · 2 H_2O] + 1000 H_2O	= $FeCl_2$ · aq	+ 8,72 kcal	(Sabatier[152]))
[$FeCl_2$ · 4 H_2O] + 600 H_2O	= $FeCl_2$ · aq	+ 2,7 kcal	(Sabatier[152]))
[$FeCl_2$ · 4 H_2O] + 400 H_2O	= $FeCl_2$ · aq	+ 2,75 kcal	(Thomsen[159]))

Neutralisationswärme:

$Fe(OH)_2$ + 2 HCl · aq	= $FeCl_2$ · aq	+ 21,39 kcal	(Thomsen[154]))

Löslichkeit der $FeCl_2$-Hydrate.

Die Löslichkeit der einzelnen Hydrate und ihre Existenzgebiete wurden zuerst von Étard[208]), neuerdings genau von Agde und Schimmel[632, 646]) einer Untersuchung unterzogen. Die Étardschen Werte sind durchweg um rund 2 g/100 g Lsg. höher als die von Agde und Schimmel. Da diese genauer sein dürften, sollen sie allein hier wiedergegeben werden (s. Tabelle und Fig. B 4).

Löslichkeit der Hydrate von $FeCl_2$.

Bodenkörper	Eis (Linie A—B)					Eis (Instabil; Linie B—F)			
Temp.	—9	—13,3	—22,5	—29	—35	—38	—40	—47,5	—50
g Anhydr. in 100 g Lösung	14,5	17,7	23,3	26,6	29,8	30,9	31,8	34,5	35,5

Bodenkörper	Eis + $FeCl_2 \cdot 6H_2O$	$FeCl_2 \cdot 6H_2O$ (Linie B—C)						$FeCl_2 \cdot 6H_2O$ + $FeCl_2 \cdot 4H_2O$
Temp.	—36,5	—20	—11,0	—3,0	+1,5	+5,0	+8,0	+12,3
g Anhydr. in 100 g Lösung	30,4	31,0	31,7	32,6	33,6	34,7	36,7	37,6

Bodenkörper	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (Linie C—D)										
Temp.	16,0	20,5	25,0	28,5	36,5	42,5	52	56	60	68,5	73
g Anhydr. in 100 g Lösung	38,0	38,6	39,2	39,4	40,4	40,9	42,6	43,4	43,9	45,5	46,6

Bodenkörper	$FeCl_2 \cdot 4H_2O + FeCl_2 \cdot 2H_2O$	$FeCl_2 \cdot 2H_2O$ (Linie D—E)				
Temp.	76,5	82	86	90,5	96	117,5
g Anhydr. in 100 g Lösung	47,4	47,5	47,7	47,9	48,3	50,4

Weitere Einzelbestimmungen, die mit diesen durchweg gut übereinstimmen, siehe bei Dunn[285]), Boeke[363, 394]) und Osaka und Yaginuma[613]).

Der Umwandlungspunkt des 6-Hydrates in das 4-Hydrat ergibt sich aus den Messungen Agdes und Schimmels zu 12,3°, der des 4-Hydrates in das 2-Hydrat zu 76,5°, während Boeke[363]) aus Abkühlungs- und Erhitzungskurven 72,2° und aus dilatometrischen Messungen 72,6° findet. Kremann und Noß[402]) geben auf Grund thermischer Messungen den viel zu niedrigen Wert von 65,2° an. Bei 117,5° liegt der Kochpunkt einer gesättigten Lösung bei Atmosphärendruck.

Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten siehe bei $FeCl_2$, wasserfrei, S. B 26.

Für die *Löslichkeit im System* $FeCl_2 \cdot 4H_2O—CuCl—H_2O$ fanden Kremann und Noß[401]) bei 21,5° folgende Zahlen:

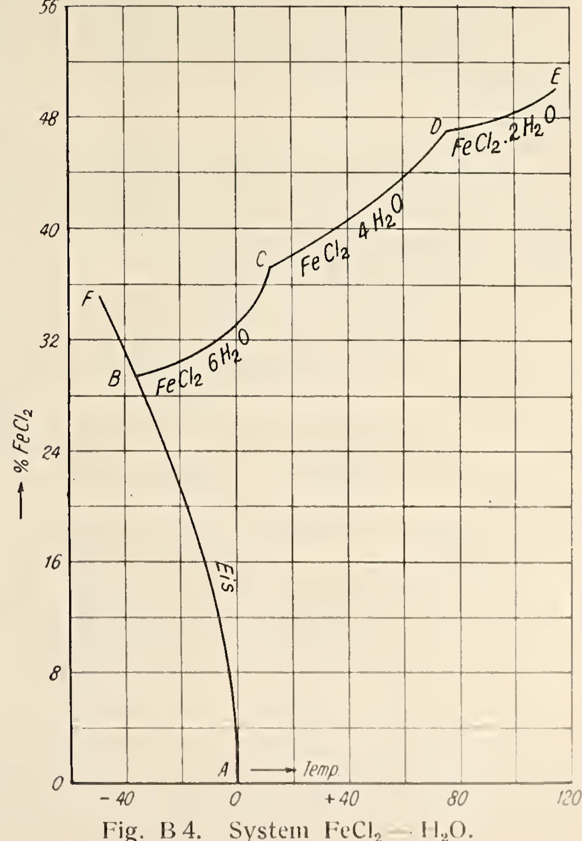


Fig. B 4. System $FeCl_2$ — H_2O.

$g\ FeCl_2/100\ g\ H_2O$:	0	6,02	16,3	29,35	43,75	66,40
$g\ CuCl/100\ g\ H_2O$:	1,53	1,33	3,11	8,1	12,44	21,60

$g\ FeCl_2/100\ g\ H_2O$:	73,20	71,89	69,34	65,10
$g\ CuCl/100\ g\ H_2O$:	23,30	21,66	11,90	0,0

Bei den ersten 6 Zahlen der Tabelle ist CuCl, bei der 7. $CuCl + FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ und bei den 3 letzten $FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ Bodenkörper. Ein Doppelsalz tritt nicht auf.

Die *Löslichkeitsgleichgewichte* im System $FeCl_2—NiCl_2—H_2O$ sind von Osaka und Yaginuma[613]) bestimmt worden, die zwei Mischkristallreihen fanden, nämlich $(Fe, Ni)Cl_2 \cdot 4\ H_2O$ und $(Fe, Ni)Cl_2 \cdot 6\ H_2O$. Bei 25° sind beide nebeneinander mit einer Lösung von 21,6 Gew.-Proz. $FeCl_2$, 19,4 Gew.-Proz. $NiCl_2$ und 59 Gew.-Proz. H_2O im Gleichgewicht.

Physikalische Eigenschaften der Ferrochloridlösungen.

Die ***Dichten*** sind von Dunn[285]) und Heydweiller[491]) bestimmt worden.

Dichten nach Dunn[285]) bei 15,5°.

Gew.-% =	4,96	9 43	13,02	16 88	20,62	25 00	27,91	32 66	35,13	37,53
d 15,5 =	1,046	1,089	1,126	1,169	1,210	1,263	1,301	1,367	1,407	1,444

Dichten nach Heydweiller[491]) bei 18°.

g-Äquiv./l.	0,5	1	2	3	4	5	6
%	3,08	6,01	11,43	16,37	20,91	25,09	28,96
$d\ ^{18}/_{18}$	1,02779	1,0551	1,1085	1,1610	1,2122	1,2629	1,3130

Die Werte von Dunn und Heydweiller stimmen gut überein.

Der ***Diffusionskoeffizient*** von $FeCl_2$-Lösungen bei 15° gegen Wasser wird von J. C. Graham[341a]) zu D = 0,583, von Bicskei[450d]) zu 0,634 cm²/Tag angegeben.

Gefrierpunktserniedrigung. Messungen liegen von Goldschmidt und Syngros[205]), W. Biltz[284]) und Peters[247]) vor. Peters[247]) hat in zwei verschiedenen, ganz schwach sauren Lösungen gearbeitet. Seine Werte sind deshalb durchweg etwas größer als die der beiden anderen, die gut übereinstimmen, wie aus der Tabelle und Fig. B 5 hervorgeht.

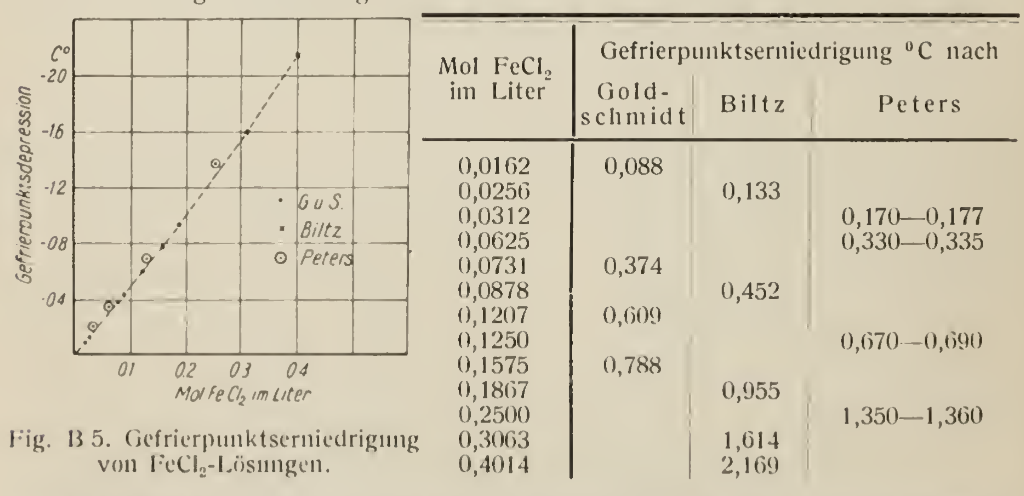


Fig. B 5. Gefrierpunktserniedrigung von $FeCl_2$-Lösungen.

Mol $FeCl_2$ im Liter	Gefrierpunktserniedrigung °C nach: Goldschmidt	Biltz	Peters
0,0162	0,088		
0,0256		0,133	
0,0312			0,170—0,177
0,0625			0,330—0,335
0,0731	0,374		
0,0878		0,452	
0,1207	0,609		
0,1250			0,670—0,690
0,1575	0,788		
0,1867		0,955	
0,2500			1,350—1,360
0,3063		1,614	
0,4014		2,169	

Die Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen sind in der Löslichkeitstabelle Seite B 29 enthalten. Gefrierpunkte von Salzgemischen s. Sasaki[548b]).

Dampfdruck. Von Tammann[174]) wurde die Dampfdruckerniedrigung p_0-p bei 100° in verschieden konzentrierten Lösungen, gemessen:

g $FeCl_2$ in 100 g H_2O	4,03	7,41	13,65	17,06	24,05
p_0-p mm Hg	10,3	19,7	39,2	51,3	79,9
g $FeCl_2$ in 100 g H_2O	27,00	42,87	51,90	74,15	90,54
p_0-p mm Hg	89,6	158,4	200,1	292,2	341,8

Für gesättigte Lösungen fand Lescoeur[204]) die Dampfdrucke p:

t° C	40	50	60	70	80
p mm Hg	30	56	88	127	177

Die ***Lichtbrechung*** (n) der $FeCl_2$-Lösungen mit m Äquivalenten im Liter hat nach Limann[508b]) für die Linien H_α, D, H_β die folgenden Werte bei 18°:

m	$n_{H\alpha}$	n_D	$n_{H\beta}$
0,5	1,33849	1,34038	1,34473
1	1,34546	1,34742	1,35199
2	1,35881	1,36092	1,36588
4	1,38448	1,38682	1,39241

Die Molrefraktion des $FeCl_2$ in wässeriger Lösung berechnet sich aus diesen Zahlen und dem bekannten Brechungsindex des Wassers für die Na-Linie bei 18° zu 19,23 (Limann[508b]), Heydweiller [573a])).

Die ***Lichtabsorption*** von Ferrochloridlösungen im sichtbaren und ultraroten Teil des Spektrums wurde von Anderson[438b]) aufgenommen und in nachstehender Tabelle verzeichnet. A = molarer Extinktionskoeffizient (Definition S. B 5), c = Konzentration in Grammol pro Liter und λ = Wellenlänge (siehe auch Figur B 1, S. B 5):

$\lambda_{m\mu}$	434	453	486	547	625	746	968	1062	1175	1300
A bei c = 4,0	0,75	0,31	0,076	0,025	0,042	0,17	1,10	1,13	1,00	0,84
A bei c = 1,0	0,30	0,21	0,13	0,063	0,069	0,20	1,00	1,02	0,95	0,82

Ein ausgesprochenes Maximum tritt demnach im Ultraroten auf. Die Abhängigkeit des A von der Konzentration zeigt die folgende Tabelle:

$\lambda_{m\mu}$	453	529	653
A bei c = 4,0	0,39	0,033	0,057
A bei c = 2,0	0,18	0,051	0,067
A bei c = 1,0	0.16	0,077	0,082
A bei c = 0,5	0,22	0,097	0,12

Das Beersche Gesetz wird also, wie auch zu erwarten, nicht erfüllt.

Im Ultravioletten absorbiert eine salzsaure $FeCl_2$-lösung von der Grenze λ an in 1 cm Schicht nach der kürzerwelligen Seite vollständig (Byk, Jaffe[383c])

$gFeCl_2/100$ ccm =	2,53	1,27	0,51	0,12
$\lambda m\mu$ =	273,5	256,6	235,1	232,2

Das ***Äquivalent-Leitvermögen*** (λ) ist in verdünnten Lösungen von Vicentini[169]), in konzentrierten von Heydweiller[491]) ermittelt worden. Die Messungen von Vicentini dürften kaum mehr als historisches Interesse haben.

λ nach Vicentini[169]):

$^1/_2$ $FeCl_2$/l	: 0,0038	0,0025	0,00101	
Äq. Leitv. bei 18°	: 73	75	76	Ohm^{-1}

λ nach Heydweiller[491]):

$^1/_2$ $FeCl_2$/l	0,5	1	2	3	4	5	6	
Aeq. Leitv. bei 18°	69,5	60,6	48,11	38,81	30,84	24,05	18,18	Ohm^{-1}

Weitere Messungen des Leitvermögens (auch in NaF-haltigen Lösungen) sind von Peters[247]) ausgeführt worden.

Überführungszahl s. S. B 6.

Magnetische Suszeptibilität. Da $FeCl_2$ (fest) paramagnetisch ist, so sind auch seine Lösungen mit mehr als ~ 3gFe/l paramagnetisch. Die Messungen an Lösungen sind benutzt worden, um die Massensuszeptibilität des festen Salzes χ zu berechnen; es fanden auf diese Weise Jaeger und Meyer[243, 257]): $\chi \cdot 10^6$ (18°) = 61 (69,3), Quincke[170]): $\chi \cdot 10^6$ (19°) = 99 (89,5) und Townsend[244]): $\chi \cdot 10^6$ (10°) = 91 (84.2); den von den Autoren selbst berechneten Werten sind in Klammern die Ergebnisse einer Neuberechnung von Ishiwara[450]) beigefügt; diese stimmen mit den folgenden Zahlen von Quartaroli[475b]) ziemlich überein:

l/Mol $FeCl_2$	= 10	20	50	100	250	500	750
$\chi \cdot 10^6$	= 93.4	90.7	90.4	86.4	85.6	83.9	82.8

Demnach nimmt χ mit der Verdünnung ab. Weitere magnetische Messungen bei Centnerzwer und Reichinstein[500b]). Foex[495]) hat aus Messungen bei verschiedenen Konzentrationen die Weißsche Magnetonenzahl zu 27 berechnet.

Das *chemische Verhalten* von Ferrochloridlösungen ist gekennzeichnet durch die Reaktionen des Ferroions und durch dessen Neigung, eine positive Ladung aufzunehmen und in den dreiwertigen Zustand überzugehen. Darüber ist im allgemeinen Teil Näheres ausgeführt worden (s. S. B 6).

Es braucht hier nur noch erwähnt zu werden, daß Labendzinski und Abegg[306]) durch Messungen von Potentialen in Ferrochloridlösungen mit und ohne Zusatz von Alkalichlorid es wahrscheinlich gemacht haben, daß Ferrochlorid zur Selbstkomplexbildung neigt.

Die Hydrolyse der $FeCl_2$-Lösungen ist sehr gering[628]). Über die Absorption von NO vgl. S. B 98.

Über die Potentiale $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ s. „Elektrochemisches Verhalten von Eisen" Teil A.

Doppelsalze des Ferrochlorids).*

Saure Ferrochloride konnten bis jetzt weder fest dargestellt noch in wässeriger Lösung nachgewiesen werden (Carter und Megson[627h])). Genaue quantitative Angaben fehlen aber noch.

$FeCl_2 \cdot LiCl \cdot 3\,H_2O$ bildet sich beim Vermischen äquivalenter Lösungen in langen, grünen Nadeln (Chassevant[195])).

Ferrochlorid gibt mit **Natriumchlorid** aus wässeriger Lösung kein Doppelsalz (Boeke[363])).

Ferro-Kaliumchlorid. Ein in Kalisalzlagern vorkommendes Doppelsalz benannte Precht[141, 147]) „Douglasit" und formulierte es $FeCl_2 \cdot 2\,KCl \cdot 2\,H_2O$

---

*) Ammine siehe Seite B 90.

(Analyse fehlt). Dieselbe Zusammensetzung schrieb Schabus[66]) einem Produkt zu, welches er aus einer heiß bereiteten Lösung von 3 Teilen KCl und 4 Teilen $FeCl_2$ nach dem Abkühlen in blaugrünen monoklinen Kristallen vom spez. Gewicht 2,162 erhalten hatte. Als Boeke[363, 394]) die Versuche von Schabus wiederholte, stellte er fest, daß ein Doppelsalz sich aus Lösung nur oberhalb 38,3° bildet und zwar von der Zusammensetzung $\mathbf{FeCl_2 \cdot KCl \cdot 2\,H_2O}$. Es bleibt unklar, ob Schabus dies Produkt in Händen hatte und einen Irrtum bei der Analyse beging, oder ob er ein metastabiles Salz durch Zufall erhielt; im ersten Fall würden die angeführten Eigenschaften für das Boekesche Salz anzunehmen sein.

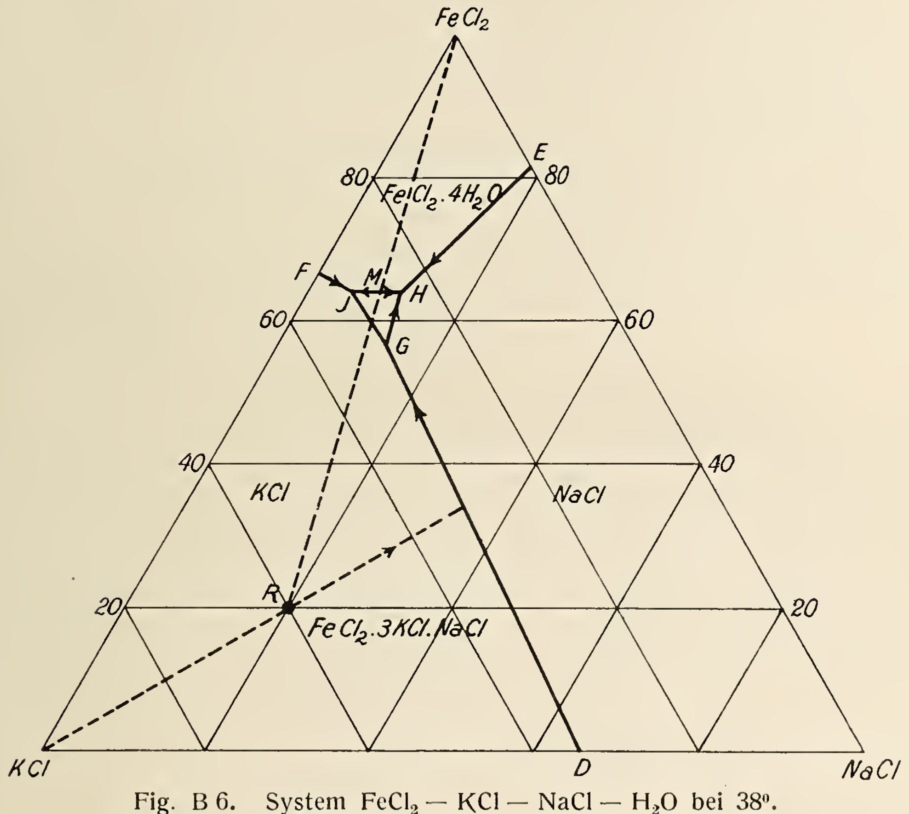


Fig. B 6. System $FeCl_2$ — KCl — NaCl — H_2O bei 38°.

$\mathbf{FeCl_2 \cdot 3\,KCl \cdot NaCl}$ wird in Kalisalzlagern als trigonaler Rinneit mit dem Axenverhältnis a : c = 1 : 0,5766, d = 2,34 gefunden. Boeke[363]) hat das Existenzgebiet dieses Tripelsalzes im System KCl—NaCl—$FeCl_2$—H_2O näher untersucht und dabei gefunden, daß es sich erst oberhalb 26,4° aus den Komponenten bilden kann. Die Entstehungsbedingungen bei 38° ersieht man aus der Fig. B 6. Verdampft man danach eine Lösung von Rinneit (R) isotherm, so kristallisiert zuerst Kaliumchlorid, dann auf DG ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid aus. Ist die Zusammensetzung der Lösung bei G angelangt, so setzen sich bei völliger Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und ausgeschiedenen Kristallen diese zu Rinneit um. Tritt keine Gleichgewichseinstellung ein, was im allgemeinen der Fall sein wird, so fällt auf GH ein Gemisch von Rinneit und Natriumchlorid aus, bei H schließlich noch außerdem Ferrochlorid. Zur Darstellung eines reinen Rinneits muß man von einer Zusammensetzung ausgehen, die im Felde GHMJ liegt, also etwa 5,96 g NaCl, 20,9 g KCl, 123,4 g $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und 55 g oder mehr Wasser.

$FeCl_2 \cdot RbCl \cdot 2\,H_2O$, aus Lösungen der Komponenten; monoklin, schwach grünlich, $d^{20}/_4 = 2{,}711$ (Wilke-Dörfurt und Heyne[403]); ebenso

$FeCl_2 \cdot 2\,RbCl \cdot 2\,H_2O$, monoklin, wasserhell, $d^{23}/_4 = 2{,}850$ (Wilke-Dörfurt und Heyne[403]).

$FeCl_2 \cdot CsCl \cdot 2\,H_2O$, monoklin, schwach grünlich, $d^{17}/_4 = 2{,}907$ [403]).

$FeCl_2 \cdot 2\,CsCl \cdot 2\,H_2O$, monoklin, farblos, $d^{20}/_4 = 3{,}275$ [403]).

Ferro-Ammoniumchlorid. Während Hisinger und Berzelius[3]), Vogel[30]) und Winkler[36]) aus NH_4Cl-$FeCl_2$-Lösungen stets grünliche bis ockergelbe Kristalle (eisenchlorürhaltigen Salmiak) erhielten, über deren Zusammensetzung keine Angaben gemacht wurden, glaubte Johnsen[300]) einmal eine Verbindung $NH_4Cl \cdot FeCl_2 \cdot 6\,H_2O$, monoklin, d = 1,46, erhalten zu haben. Clendinnen[501, 509]) zeigte dann aber, daß in dem System NH_4Cl—$FeCl_2$—H_2O bei 70° nur Mischkristalle mit einer kleinen Mischungslücke auftreten.

$FeCl_2 \cdot 3\,N_2H_5Cl$ erhält man aus Hydraziniumchlorid und Ferrochlorid in grauen, prismatischen Nadeln, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (Ferratini[405])).

$FeCl_2 \cdot 2\,(C_6H_5NH_3)Cl \cdot 2\,H_2O$, Ferro-Aniliniumchlorid s. bei Mc Kenzie[424]).

$FeCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ kann man darstellen, wenn man 3 Teile Ferrochlorid und 10 Teile Magnesiumchlorid in Wasser löst und oberhalb 23° eindunstet. Das Doppelsalz besteht aus triklinen, farblosen Kristallen vom spez. Gewicht 1,82. Sein Existenzgebiet wurde von Boeke[394]) näher untersucht und ist schematisch in Fig. B 7 dargestellt. Es bedeuten AB die Löslichkeitslinie von $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, HJ und JK die von $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ und $FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in Wasser. Setzt man zu einer Ferrochloridlösung Magnesiumchlorid, so wird der Umwandlungspunkt (J) mit wachsendem Gehalt an letzterem zu tieferen Temperaturen herabgedrückt (Linie JE), von 72,6° (J) bis zu 43,2° (E). Auf GE kristallisiert ein Gemenge von $FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und Doppelsalz, auf FD ein solches von $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und Doppelsalz aus. Bei E, der bei 11,36 Proz. $FeCl_2$ und 29,16 Proz. $MgCl_2$ liegt, wandelt sich das $FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in das 4-Hydrat bei Anwesenheit von $MgCl_2 \cdot FeCl_2 \cdot 8\,H_2O$ als feste Phase um. Auf ED treten als Bodenkörper das Doppelsalz und $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ auf. Bei D, in dem das Doppelsalz mit den Komponenten im Gleichgewicht ist, zersetzt sich das Doppelsalz in diese. Dieser Punkt liegt bei 6,1 Proz. $FeCl_2$, 32,3 Proz. $MgCl_2$ und bei einer Temperatur von 22,8°. Unterhalb dieser Temperatur ist also $MgCl_2 \cdot FeCl_2 \cdot 8\,H_2O$ nicht mehr beständig, sondern es kristallisieren nur $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ aus (Linie CD). Es muß noch bemerkt werden, daß nur die ausgezogenen Linien von Boeke bestimmt wurden. Wasserfrei bilden $FeCl_2$ und $MgCl_2$ keine Verbindung, sondern Mischkristalle[658]).

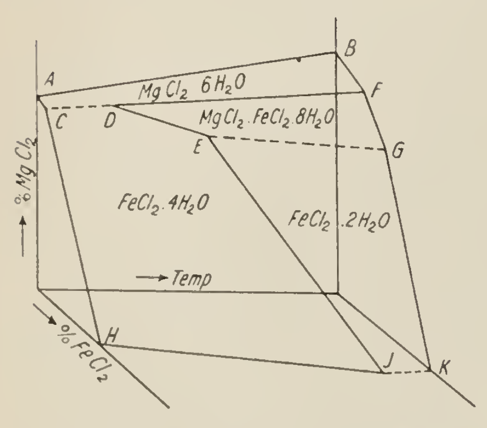


Fig. B 7. System $FeCl_2$ — $MgCl_2$ — H_2O.

Auch das quaternäre System $MgCl_2$—KCl—$FeCl_2$—H_2O hat Boeke[394]) untersucht. Ein Tripelsalz tritt nicht auf.

Cuprochlorid und Ferrochlorid scheinen in wäßriger Lösung Komplexe zu bilden, da sich die Löslichkeit beider Salze durch Zusatz des anderen erhöht (Kremann und Noß[402]). Die Löslichkeit beider in H_2O siehe S. B 30.

$FeCl_2 \cdot HgCl_2 \cdot 4\,H_2O$ glaubte v. Bonsdorff[13]) als honiggelbe, rhombische Säulen gefunden zu haben. Winther[437]) stellte fest, daß sich Mercurichlorid stark in Ferrochloridlösung auflöst, aus der sich nach kurzer Zeit ein weißer kristallinischer Niederschlag bildet, den er für ein Doppelsalz hält. Eine Analyse ist nicht durchgeführt worden. Über Reaktionen zwischen $FeCl_2$ und $HgCl_2$ siehe S. B 20.

$NiCl_2$ und $FeCl_2$ geben Mischkristalle (s. S. B 30).

$CdCl_2$ soll mit $FeCl_2$ ein Doppelsalz, $FeCl_2 \cdot 2\,CdCl_2 \cdot 12\,H_2O$ geben (v. Hauer[71])). Es dürfte sich aber um Mischkristalle gehandelt haben.

$Fe[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O$ wurde von v. Bonsdorff[13]) in dunkelgelben trigonalen Kristallen erhalten. Spez. Gew. = 2,714 (Topsoe[125])).

$Fe[SnCl_6] \cdot 6\,H_2O$ kristallisiert aus den Mischungen der beiden Komponenten in hellgrünen, hygroskopischen Rhomboedern aus, wenn zur Verhinderung der Oxydation ein großer Überschuß von $SnCl_2$ zugegen ist. An der Luft tritt allmählich Braunfärbung ein (Biron[308a])).

$FeCl_2 \cdot 4\,BiCl_3 \cdot 12\,H_2O$ erhält man als schwach gelblichrote Tafeln aus Lösungen, die $Bi^{\cdots}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ im Molverhältnis 10:1 enthalten (Weinland[461])).

$3\,FeCl_2 \cdot BCl_3$ entsteht beim Überleiten von Chlor über Ferrobor in der Hitze als schwärzlich-grünlich irisierendes Produkt neben Bortrichlorid und einem komplexen Ferriborchlorid (J. Hoffmann[355])).

Eisen(2)-bromid, Ferrobromid, $FeBr_2$.

Wasserfreies Ferrobromid, $FeBr_2$, entsteht aus den Elementen bei schwacher Rotglut (Liebig[10])) und durch Überleiten von HBr über Eisen (Baxter[302])) oder wasserhaltiges Ferrobromid (Baxter[385])). Die beiden letzten Verfahren, die Baxter zur Atomgewichtsbestimmung von Eisen dienten, sind auch für eine gewöhnliche Darstellung die geeignetsten, da beim Einwirken von Brom auf Eisen leicht Ferribromid entsteht. Man leitet über erhitztes Eisen in einem Verbrennungs- oder Porzellanrohr Stickstoff, der mit HBr beladen ist, und sublimiert das gebildete $FeBr_2$ zugleich. Auf diese Weise hergestellt, bildet es lichtgelbe bis dunkelbraune hexagonale Schuppen. Seine Struktur wurde von Ferrari und Giorgi[690]) untersucht. Danach kristallisiert es im CdJ_2-Schichtengitter, $a = 3{,}740$, $c = 6{,}171$, $c:a = 1{,}65$. Die berechnete Dichte ergibt sich daraus zu $d = 4{,}790$, während sie von Baxter[302]) zu $d^{25}/_4 = 4{,}636$, von Biltz und Birk[539]) zu 4,624 gefunden wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 684°[690]).

In reinem Zustande hält es sich an trockener Luft. Beim Erhitzen an Luft zerfällt es von 310° ab langsam in Fe_2O_3 und Br_2[600]). Die Löslichkeit von wasserfreiem $FeBr_2$ in 100 ccm abs. Pyridin ist bei 25° 0,49 g (R. Müller[573])).

Hydrate von Ferrobromid.

Außer dem wasserfreien Ferrobromid kennt man das 2-, 4-, 6- und 9-Hydrat mit Sicherheit. Lescoeur[204]) glaubt außerdem aus Tensionsmessungen auf ein Monohydrat schließen zu können, da ein $FeBr_2$, das weniger als ein Mol H_2O enthielt, einen konstanten Dampfdruck von 195 mm Hg bei 160° besaß.

Die Darstellung aller Hydrate erfolgt durch Kristallisation von $FeBr_2$-Lösungen, die man am einfachsten durch Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure oder Brom (kein Überschuß!) und Wasser erhalten kann.

$FeBr_2 \cdot 2\,H_2O$ kristallisiert aus $FeBr_2$-Lösungen bei 90—100° C in blaßgrünen Kristallen (Schimmel[664])). Außerdem entsteht es beim Abbau des 4-Hydrates.

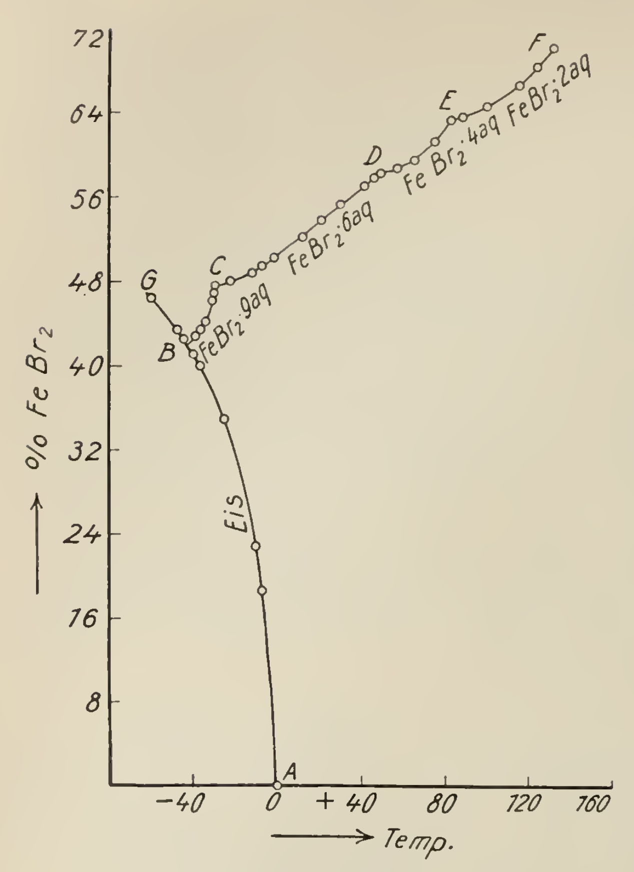


Fig. B 8. System $FeBr_2 — H_2O$.

Der Wasserdampfdruck (p) ist nach Lescoeur[204]):

t° C:	110	120	130
p mm Hg:	90	120	210

$FeBr_2 \cdot 4\,H_2O$ erhält man durch Kristallisation von $FeBr_2$-Lösungen zwischen 50 und 80° oder durch Erhitzen des 6-Hydrates auf 50°. Das Salz ist hellgrün (Volkmann[209])).

$FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$, das gewöhnliche Hydrat, entsteht in grünen seidenartigen Kristallen, wenn eine $FeBr_2$-Lösung unterhalb 50° eingedampft wird (Volkmann[209])).

$FeBr_2 \cdot 9\,H_2O$ gewann Schimmel[664]), indem er eine bei —30° gesättigte $FeBr_2$-Lösung bei —40° zur Kristallisation brachte. Grünes, feinkristallines Pulver.

Die ***Löslichkeit*** der einzelnen Hydrate wurde von Étard[208]) und Schimmel[664]) bestimmt. Die Daten des letzten, die die genaueren sind, finden sich im Auszug in nachstehender Tabelle und Figur B 8:

Bodenkörper	Eis (Linie AB)				Eis (instabil, BG)		Eis + $FeBr_2 \cdot 9\,H_2O$
Temp. °C	—6,1	—10,7	—25,0	—38,5	—45,0	—60	—43,6
g Anhydr. in 100 g Lösung	18,5	22,8	35,2	40,5	42,7	46,5	42,25

Bodenkörper	$FeBr_2 \cdot 9\,H_2O$ (Linie BC)			$FeBr_2 \cdot 9\,H_2O$ + $FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$	$FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$		
Temp. °C	—39,0	—34,6	—30,0	—29,3	—28	—12,5	—8
g Anhydr. in 100 g Lösung	43,1	44,1	47,0	47,65	47,7	48,7	49,5

Bodenkörper	$FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$ (Linie CD)						$FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$ + $FeBr_2 \cdot 4\,H_2O$
Temp. °C	1,8	+ 12,0	+ 21,0	+ 30,0	41,8	48,5	49,0
g Anhydr. in 100 g Lösung	50,3	52,2	53,9	55,4	57,2	58,4	58,45

Bodenkörper	$FeBr_2 \cdot 4\,H_2O$ (Linie D E)			$FeBr_2 \cdot 4\,H_2O$ + $FeBr_2 \cdot 2\,H_2O$	$FeBr_2 \cdot 2\,H_2O$ (Linie E F)			
Temp. °C	52	65	75	83	88,0	100	116	132
g Anhydr. in 100 g Lösung	58,6	59,5	61,5	63,3	63,6	64,8	66,6	70,2

Der kryohydratische Punkt liegt demnach bei —43,6°, der Umwandlungspunkt des 9- in das 6-Hydrat bei —29,3, des 6- in das 4-Hydrat bei +49,0° (nach Volkmann[200]) bei 47°), des 4- in das 2-Hydrat bei 83°. Die gesättigte Lösung siedet bei 132°.

Eigenschaften der Lösungen.

Die *Dichte* und das *äquivalente Leitvermögen* von Ferrobromidlösungen hat Heydweiller[491]) gemessen:

g.-Äquival/Liter	0,5	1	2	3	4	5
$d\ ^{18}/_{18}$	1,04692	1,0932	1,1850	1,2756	1,3660	1,4560
Äqu. Leitv. bei 18°	72,3	64,3	50,0	41,94	33,65	26,25 Ohm^{-1}

Die *Gefrierpunktserniedrigung* findet man in der Löslichkeitstabelle (S. B 36).

Für die *Dampfdrucke* p von gesättigten Ferrobromidlösungen fand Lescoeur[204]):

t° C:	40	50	60	70	80	90
p mm Hg:	24	33	53	85	118	180

Die *Lichtbrechung* (n) der $FeBr_2$-Lösungen mit m Äquivalenten im Liter hat für die Linien H_α, D, H_β, H_γ bei 18° nach Limann[508b]) die folgenden Werte:

m	n (H_α)	n (D)	n (H_β)	n (H_γ)
0,5	1,34042	1,34237	1,34681	1,35032
1	1,34931	1,35137	1,35609	1,35982
2	1,36679	1,36910	1,37439	—
4	1,40043	1,40314	1,40945	—
5	1,41686	1,41922	1,42671	—

Die *Bildungswärme* des gelösten Ferrobromids beträgt nach Thomsen[159])

$$Fe + Br_{fl.} + aq = FeBr_2 \cdot aq + 78{,}07\ \text{kcal}$$

Doppelsalze: von Bonsdorff[13]) beschrieb ein Doppelsalz des Ferrobromids mit Mercuribromid als trübe, gelbliche Säulen.

Oberhauser und Schormüller[666]) stellten aus wasserfreiem $FeBr_2$ und Bromcyan eine Additionsverbindung, $2\,FeBr_2 \cdot BrCN$, in hellgefärbten Kristallen dar. Diese ist außerordentlich hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen unter Luftabschluß zersetzt sie sich, wobei das Eisen teilweise oxydiert wird.

Ammine des Ferrobromids s. S. B 93.

Eisen(2)-jodid, Ferrojodid, FeJ_2.

Eisen und Jod vereinigen sich unmittelbar sowohl trocken als auch bei Gegenwart von Wasser zu FeJ_2. Zur *Darstellung* des wasserfreien Salzes, dessen Gewinnung durch das Fehlen von FeJ_3 erleichtert wird, erhitzten Wanklyn und Carius[92])

Eisenfeile mit wenig Jod rasch im geschlossenen Tiegel zum Glühen, fügten mehr Jod hinzu und beließen die Schmelzen solange auf Glühtemperatur, bis keine Joddämpfe mehr auftraten. Dabei finden aber große Verluste an Jod statt. Man leitet daher besser Jod im Stickstoffstrom über erhitztes Eisen und sublimiert das Ferrojodid zu den kälteren Stellen der Apparatur (Jackson und Derby[265]). Will man jeglichen Verlust an Jod vermeiden, so bringt man in ein einseitig geschlossenes, schwer schmelzbares Rohr Jod und durch einen Asbestpfropfen davon getrennt Eisendraht, evakuiert, erhitzt das Eisen auf 500° und schmilzt die Röhre zu. Dann wird das Jod auf etwa 180° erhitzt, wobei das sich langsam bildende Ferrojodid in die kälteren Teile des Rohres sublimiert (Guichard[327]).

Das **wasserfreie Salz,** dessen Beschreibung in der Literatur voller Widersprüche ist, bildet dunkelrotbraune, hexagonale Plättchen; vgl. S. B 118. Es soll nach Thomson[48]) bei 177° schmelzen. Wie die Darstellung zeigt, ist es ziemlich leicht flüchtig. Seine Dichte beträgt $d^{25}/_4 = 5{,}315$ (Biltz und Birk[539]).

An Luft erhitzt, zersetzt es sich schnell in Fe_2O_3 und J_2. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Oxydation langsam ein[265]). In feuchter Luft schlägt die rote Farbe bald in Grau um, unter Bildung von Hydraten. Im Schmelzfluß scheint das Salz befähigt zu sein, größere Mengen von Jod zu lösen, wobei sich vielleicht ein höheres Jodid bildet. Wenigstens beobachteten Wanklyn und Carius[92]), daß beim Abkühlen der aus Eisen und Jod hergestellten Schmelze plötzlich große Mengen von Joddampf entwickelt werden.

Die **Hydrate** des FeJ_2, deren Existenzgebiete noch nicht genau festgelegt sind, erhält man aus den Ferrojodidlösungen, die man entweder aus dem stark löslichen FeJ_2 oder durch Einwirken von Jod (3—4 Teile) auf überschüssiges Eisen (1 Teil) unter Wasser, eventuell unter Erhitzen, herstellt. Eine Oxydation beim Eindampfen dieser empfindlichen Lösungen vermeidet man durch Gegenwart von Eisen oder durch Arbeiten unter Luftabschluß.

Von älteren Forschern (Kerner[42]), Mialhe[55]), Preuß[43]), Smith[31])), die wasserhaltiges Ferrojodid beschrieben, hat nur Smith eine Analyse ausgeführt, die die Formel $FeJ_2 \cdot 5\,H_2O$ lieferte. Lescoeur[204]) nahm nach seinen Dampfdruckmessungen außer den gut charakterisierten 4- und 6-Hydraten noch $FeJ_2 \cdot H_2O$ und $FeJ_2 \cdot 2\,H_2O$ an, während Volkmann[209]) ein 9-Hydrat als tafelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt ca. 1° beschrieb. Wenn auch aus Analogiegründen zu dem Chlorid und Bromid die Existenz des 1-, 2- und 9-Hydrates wahrscheinlich ist, so sind bis jetzt nur die folgenden Hydrate genauer beschrieben worden:

$FeJ_2 \cdot 4\,H_2O$ scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Ferrojodid aus (Lescoeur[204]), Volkmann[209]), Jackson und Derby[265])). Es besteht aus dünnen, grünen, symmetrischen, sechsseitigen Tafeln, die sich beim Erhitzen schwarz färben, beim Erkalten aber die ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Spez. Gewicht d = 2,873 (Bödecker[91])).

$FeJ_2 \cdot 6\,H_2O$ entsteht beim Abkühlen einer Lösung der Zusammensetzung $FeJ_2 + 8{,}5\,H_2O$ auf —16° in dünnen, hellgelben Prismen, die bei 8° in das 4-Hydrat übergehen (Volkmann[209])). Lescoeur[204]) will dieses Salz beim Verdampfen der Lösung im Vakuum erhalten haben.

Eigenschaften der Lösungen.

Die *Dampfdrucke* der an Ferrojodid gesättigten Lösungen betragen nach Lescoeur[204]):

t° C:	50	60	70	80	90
p mm Hg:	30	50	74	101	144

Die *spezifische magnetische Massensuszeptibilität* von FeJ_2 (fest) wurde von Liebknecht und Wills[273]) aus Messungen an Lösungen bei 18° zu $\chi = +42.10^{-6}$ berechnet.

Die *Bildungswärme* des Ferrojodids beträgt:

$$Fe + 2[J] + aq = FeJ_2 \cdot aq + 47{,}65 \text{ kcal}$$ (Thomsen[159])).

Von den *chemischen Eigenschaften* sind folgende bemerkenswert: Alle Hydrate sind ebenso wie ihre Lösungen außerordentlich leicht oxydabel. Die Ferrojodidlösungen nehmen unter Dunkelfärbung reichlich Jod auf. Sie scheinen dann vielleicht ein $FeJ_2 \cdot 2\,FeJ_3$ zu enthalten; wenigstens gibt diese Lösung, die bei der Herstellung von KJ (s. dieses Handbuch II, 1, 355) Verwendung gefunden hat, mit K_2CO_3 einen Niederschlag von Ferro-Ferrihydroxyd. Sicher ist aber diese bereits sehr alte Deutung nicht; es kann sich auch um Bildung von Polyjodiden und deren spätere Oxydationswirkung handeln.

Ferrojodid hat in der Heilkunde mehrfach Verwendung gefunden.

Doppelsalze: Eine Ferrojodidlösung löst viel Mercurijodid. Aus derartigen Lösungen haben v. Bonsdorff[13]), Berthemot[17]) und Duboin[339]) gelbbraune bis dunkelorange Kristalle erhalten, für die der letzte die Formel $\mathbf{FeJ_2 \cdot 2\,HgJ_2 \cdot 6\,H_2O}$ — Ferro-Jodmercurat — und $d^0/_4 = 4{,}04$ angibt.

Durch Lösen von As_2O_3 in FeJ_2-Lösung konnten Weinland und Gruhl[467]) ein weißes, wenig lösliches, an der Luft allmählich braun werdendes Salz von der Zusammensetzung $\mathbf{FeJ_2 \cdot 4\,As_2O_3 \cdot 12\,H_2O}$ darstellen.

Aus PtJ_4 und FeJ_2 hat Topsoe[125]) außerdem die Komplexverbindung $\mathbf{Fe[PtJ_6] \cdot 9\,H_2O}$ in hexagonalen Kristallen vom spez. Gewicht 3,455 gewonnen.

Über die **Ammine** des Ferrojodids s. Seite B 94.

Eisen(2)-cyanid, Ferrocyanid, $Fe(CN)_2$.

Das Ferrocyanid konnte bisher in reinem Zustande aus Lösungen nicht hergestellt werden. Die rotbraunen Niederschläge, die beim Zusammengießen von Kaliumcyanid und Ferrosalzlösungen ausfallen, enthalten stets wechselnde Mengen von Kalium (Fresenius[85]), K. A. Hofmann[328])). Auch wenn man als Fällungsmittel Ammoniumcyanid nimmt, erhält man nicht $Fe(CN)_2$, sondern verwickelter zusammengesetzte Niederschläge von der ungefähren Zusammensetzung $Fe(CN)_2 \cdot 2\,HCN$ (K. A. Hofmann[328])). Dagegen haben die älteren Angaben von Berzelius[7]) und Posselt[49]) über die Darstellung von Ferrocyanid auf trockenem Wege durch Erhitzen von Ammoniumferrocyanid oder Ferrocyanwasserstoffsäure neuerdings durch Mittasch und Kuß[629]) eine Bestätigung erfahren. Erhitzt man danach reines Ammoniumferrocyanid im Vakuum, so beginnt bei 110° Ammoniumcyanid zu entweichen. Die letzten Reste davon werden erst bei 320° abgegeben. (Näheres über die Zersetzung bei „Komplexcyanide".) Dabei entsteht das Ferrocyanid in blaßgrünen, klar durchsichtigen, kleinen kubischen Kristallen vom spez. Gewicht 2,2—2,3 (Brill und Mark[634])).

Die röntgenographische Untersuchung des Salzes ist von Brill und Mark[634]) durchgeführt worden. Sie ist noch nicht ganz eindeutig. Danach kann der Elementarkörper entweder 18 Molekeln $Fe(CN)_2$ enthalten und seine Kantenlänge $a = 11{,}31$ Å betragen, oder es befinden sich in ihm 48 Moleküle mit der Kantenlänge $a = 15{,}9$ Å. Aus beiden Auffassungen kann geschlossen werden, daß das kristallisierte Ferrocyanid nicht von einfacher Struktur, sondern ein komplexes Ferro-Ferrocyanid ist (also etwa $Fe_2[Fe(CN)_6]$).

Ferrocyanid zersetzt sich oberhalb 430° in Eisen, Kohlenstoff, Eisencarbid, Eisennitrid und Stickstoff, wenn im Vakuum erhitzt wird. In reduzierender

Atmosphäre (N_2-H_2-Gemisch) tritt schon von 230° an Zersetzung in reines Eisen, Methan und Ammoniak nach folgender Gleichung ein:

$$Fe(CN)_2 + 7\,H_2 = Fe + 2\,CH_4 + 2\,NH_3.$$

Bei 400° dagegen entsteht zunächst Eisen, Eisencarbid, Kohlenstoff, Ammoniak und Kohlenwasserstoff, dann wird der gesamte Kohlenstoff zu Methan reduziert, so daß als Rückstand wie bei 230° nur reines Eisen hinterbleibt (Mittasch und Kuß[629]).

Ferrocyanid sowie seine zahlreichen Komplexverbindungen werden in dem Abschnitt „Komplexe Cyanide des Eisens" ausführlicher behandelt.

Eisen(2)-rhodanid, Ferrorhodanid, $Fe(CNS)_2 \cdot 3\,H_2O$.

Wird Blumendraht in konz. Rhodanwasserstoffsäure aufgelöst, oder Bariumrhodanid mit Ferrosulfat umgesetzt, so scheiden sich aus der Lösung beim Eindunsten unter Luftabschluß schief-rhombische Prismen von grüner Farbe aus, die die angegebene Zusammensetzung besitzen. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schmecken tintenartig und oxydieren sich sehr leicht zum Ferrisalz (Meitzendorf[67]), Claus[77])).

Doppelrhodanide von $Fe(CNS)_2$ sind zuerst von Krüß und Moraht[189]) dargestellt, aber als Ferrisalze, $FeR^I_3(CNS)_6$ aufgefaßt worden. Rosenheim und Cohn[275]) klärten den Irrtum auf und bereiteten die Verbindungen, indem sie frischgefälltes Ferrocarbonat in Rhodanwasserstoffsäure auflösten, für ein Mol $Fe(CNS)_2$ vier Mole Alkalirhodanid zufügten und auf dem Wasserbade einengten. Sie erhielten folgende Salze als farblose Kristalle vom rhombischen Habitus: $\mathbf{Na_4[Fe(CNS)_6] \cdot 12\,H_2O}$, $\mathbf{K_4[Fe(CNS)_6] \cdot 4\,H_2O}$ und $\mathbf{(NH_4)_4[Fe(CNS)_6] \cdot x\,H_2O}$.

Das Natriumsalz ist am beständigsten, Kalium- und Ammoniumsalz sind sehr zerfließlich. Alle drei lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Infolge Oxydation färben sich die Salze leicht rötlich oder rot.

Die Doppelsalze organischer Basen sind beständiger. Großmann und Hünseler[315]), sowie Großmann und Schück[325]) stellten aus den Komponenten dar: Ferro-Äthylendiammoniumrhodanid, $Fe(H_3N \cdot C_2H_4 \cdot NH_3)(CNS)_4 \cdot 4\,H_2O$, lange bräunliche Nadeln, Ferro-Pyridiniumrhodanid, $Fe(C_5H_6N)_3 \cdot (CNS)_5$, gelbe monokline Kristalle, Ferro-Chinoliniumrhodanid, $Fe(C_9H_8N)_4(CNS)_6$, rote, monokline Kristalle und Ferro-Aniliniumrhodanid, $Fe(C_6H_5NH_3)_2(CNS)_4$ rote Kristalle.

Eisen(2)-hydroxyd, Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$.

Das Ferrohydroxyd entsteht als feinflockiger bis pulveriger, nicht gelatinöser, weißer Niederschlag, wenn man unter peinlichster Vermeidung von Sauerstoff Ferrosalzlösungen mit Hydroxylionen fällt (Schmidt[45]), Dunstan, Dymond[175a]), Quartaroli[462]), Baudisch[499]), Krause[637]), Deiß und Schikorr[628])). Unter Wasser im luftleeren geschlossenen Rohre bleibt es bei Ausschluß von Katalysatoren monatelang unverändert. Sobald aber Luft an das Ferrohydroxyd kommt, wird es schnell durch Oxydation grün. Beim Trocknen des Niederschlages „unter Luftausschluß" erhielt Schmidt eine bröckelige, grünliche Masse, die sich an der Luft unter Erhitzen bis zum Erglühen oxydiert. Natta und Casazza[611]) trockneten ein ähnlich hergestelltes Präparat in Wasserstoff bei 100°.

Kristallisiert hat de Schulten[180]) das Ferrohydroxyd erhalten, indem er Ferrochlorid mit sehr konzentrierter Natronlaugelösung unter Leuchtgas erhitzte, wobei eine grüne Lösung entstand, aus der sich „grüne" Prismen mit hexagonalen Konturen abschieden.

Eigenschaften.

Die *Struktur* des $Fe(OH)_2$ wurde von Natta und Casazza[611]) bestimmt. Es kristallisiert rhomboëdrisch-holoedrisch im Brucitgitter. Die Dimensionen des Elementarkörpers mit einem Molekül $Fe(OH)_2$ sind a = 3,24 Å, c = 4,47 Å, c : a = 1,38. Aus diesen Daten berechnet sich die Dichte zu 3,40. $Fe(OH)_2$ ist schwach paramagnetisch[462]).

Die *Löslichkeit* des Ferrohydroxydes ist sehr gering. Die Lösung reagiert alkalisch. Hieraus und aus der röntgenographischen Strukturbestimmung kann geschlossen werden, daß eine wahre Hydroxylverbindung vorliegt. Die Werte der Löslichkeit, die mehrfach Gegenstand der Untersuchung und Berechnung gewesen ist, finden sich (für Zimmertemperatur) in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

g $Fe(OH)_2$/100 g Lsg. $\times 10^4$	Mol/Lit. $\times 10^5$	Löslichkeitsprodukt $[Fe] \cdot [OH]^2$	Beobachter
6,7	7,5	—	Bineau [73])
6,0	6,7 (25°)	$3,2 \cdot 10^{-14}$	Whitman, Russel, Davis[554])
2,5	2,8	$8,7 \cdot 10^{-14}$	Krassa [364])
0,9	1,0	$3,9 \cdot 10^{-15}$	Shipley, McHaffie [526])
0,01	0,0104	$4,5 \cdot 10^{-21}$	Britton [568])

Zu der Tabelle ist folgendes zu bemerken: Bineau[73]) hat die Löslichkeit direkt bestimmt, indem er Eisen mit lufthaltigem Wasser behandelte und den Gehalt dieses Wassers an Fe ermittelte. Er fand 1 Teil $Fe(OH)_2$ in 150 000 Teilen Wasser $= 7,5 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter. Nach der gleichen Methode wurde von Whitman, Russel und Davis[554]) die Löslichkeit zu $6,0 \cdot 10^{-4}$ g in 100 g Lösung $= 6,7 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter festgestellt. Da p_H zu 9,6 gefunden wurde, was einer OH'-Konzentration von 4.10^{-5} entspricht, berechnet sich die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration zu 2.10^{-5}, die Diss.-Konst. zu $6,8 \cdot 10^{-10}$ und die Dissoziation zu etwa 30 Proz. (25°).

Die weiteren Zahlen in der Tabelle sind durch Berechnung aus anderen Daten gewonnen worden. Krassa[364]) fand die Spannung von Eisenwolle in 20proz. Kalilauge zu 1,14 Volt gegen die Kalomelelektrode, während die Spannung in einer normalen Eisenlösung 0,735 betrug. Daraus ergibt sich die Fe-Ionenkonzentration nach

$$1,14 = 0,735 - 0,029 \cdot \log [Fe^{\cdot\cdot}]$$

zu $1,2 \cdot 10^{-14}$ in der KOH-Lösung. Nimmt man nach Krassa die OH-Ionenkonzentration der 20proz. KOH zu 2,7 n an (was ziemlich willkürlich ist), so erhält man für das Löslichkeitsprodukt des $Fe(OH)_2$ $8,7 \cdot 10^{-14}$ und unter der Annahme vollständiger Dissoziation für die Löslichkeit in Wasser $2,8 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter. Nach ganz ähnlichem Verfahren fand Schrager[693]) für die $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration in 1,375 n-NaOH-Lösung $[Fe^{\cdot\cdot}] = 4 \times 10^{-13}$, woraus die Löslichkeit von $Fe(OH)_2$ in Wasser sich zu $5,6 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit. berechnet.

Aus der Bestimmung der E.M.K. bei der elektrometrischen Titration von Ferrosulfat mit Natronlauge berechnet Britton[568]) für das Löslichkeitsprodukt den Wert von $4,5 \cdot 10^{-21}$. Unter der Annahme völliger Dissoziation ergäbe das für die Löslichkeit $1,04 \cdot 10^{-7}$ Mol im Liter. Während die übrigen Werte ziemlich übereinstimmen, fällt dieser um zwei Zehnerpotenzen heraus.

Außer den angegebenen Daten wurde noch die Löslichkeit aus der Bildungswärme von $Fe(OH)_2$ mit Hilfe der Thomsenschen Regel nach Bodländer[248]) von E. Müller[345]) berechnet (s. a. [466])). Vgl. auch „Korrosion", Teil A.

Die Löslichkeit in verschiedenen Salzlösungen ist von Whitman, Russell und Davis[554]) bestimmt worden.

In überschüssigen Alkalien ist Ferrohydroxyd nur bei sehr hohen Konzentrationen ein wenig löslich (s. S. B 43 und elektrochemische Ferroatbildung, Teil A), dagegen mehr im Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Ammonsalzen (Deiß, Schikorr[628]); s. auch Ammine S. B 90 und Ionenreaktionen S. B 7).

Die *Bildungswärme* von Ferrohydroxyd beträgt

$$Fe + {}^1/_2\, O_2 + H_2O\ (fl) = Fe(OH)_2 \cdot aq + 68.3\ kcal$$

(Thomsen[159]). Aus der Bildungswärme des FeO aus den Elementen (S. B 45) folgt demnach die Hydratationswärme

$$FeO + H_2O = Fe(OH)_2 \cdot aq + \sim 4\ kcal\ (\text{Mixter}^{456})).$$

Neutralisationswärme s. bei den einzelnen Salzen.

Die freie Bildungsenergie von $Fe(OH)_2$ berechneten Whitman, Russell und Davis[554]) und Sweeney[663a]).

Das *Reduktionspotential* hat Miyamoto[505]) gemessen.

Chemisches Verhalten. (Siehe a. S. B 10.) Während feuchtes Ferrohydroxyd bei strengem Ausschluß von Sauerstoff und Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur haltbar ist, also reines Wasser nicht zersetzt, erfolgt bei Sauerstoffzufuhr schnelle Oxydation, indem es (nach älteren Angaben) über „graugrüne und dunkelgrüne“ Zwischenstufen in rotbraunes Ferrihydroxyd“ oder in „tiefschwarzes Eisenoxyduloxyd“ übergeht. Deiß und Schikorr[628]) (s. auch Fireman[556])) haben diese Vorgänge näher verfolgt. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Oxydation mit O_2 zunächst zu $Fe(OH)_3$ führt. Dieses setzt sich mit überschüssigem $Fe(OH)_2$ zu einem grünen „basischen“ Ferroferrit um:

$$Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3 = HO{-}Fe{-}O{-}Fe(OH)_2 + H_2O.$$

Bei reichlichem Sauerstoffzutritt (Schütteln mit Luft) wird dieses zu $2\,Fe(OH)_3$ oxydiert, während bei langsamer Sauerstoffzufuhr (unter Wasser oder beim Kochen) sich das schwarze „neutrale“ Ferroferrit bildet:

$$Fe\begin{cases} OH \\ O{-}Fe(OH_2) \end{cases} + Fe(OH)_3 = Fe\begin{cases} O{-}Fe(OH)_2 \\ O{-}Fe(OH)_2 \end{cases} + H_2O.$$

Aber nicht nur bei zu wenig oder langsamer Sauerstoffzufuhr, sondern auch bei Anwesenheit eines Überschusses von OH'-Ionen geht die Oxydation nur bis zu einer Ferro-Ferri-Stufe (Miyamoto[598]), Krause[637])). Das beruht nach Ansicht von Krause auf folgendem: Wenn das aus alkalischen Lösungen gefällte $Fe(OH)_2$ sich zu oxydieren beginnt, befindet sich das entstandene $Fe(OH)_3$ im alkalischen Milieu, lädt sich also negativ auf, d. h. es bildet ein anionisches Ferrition. Dieses verbindet sich natürlich viel leichter mit $Fe(OH)_2$ zu Ferroferriten. Die p_H, von der ab nicht mehr völlige Oxydation zu $Fe(OH)_3$ eintritt, beträgt 5,2.

Über die Geschwindigkeit der Oxydation durch O_2 s. Miyamoto[649, 672]).

Das Ferrohydroxyd ist ein außerordentlich starkes Reduktionsmittel. So vermag es bei 200° im Autoklaven oder schon bei Zimmertemperatur bei Anwesenheit von Palladiumchlorür oder fein verteiltem Eisen als Katalysator, besonders, wenn es frisch hergestellt ist, Wasser schnell zu zersetzen (Goldberg[450c]), Traube und Lange[551]), Schikorr[667]), Ditz[668])). Es reduziert — besonders in alkalischer Lösung — vielfach quantitativ NH_2OH, NO, KNO_2, KNO_3 bis zu NH_3, während es selbst dabei in Ferro-ferrioxyd übergeht (Kjellin[493]), Divers, Haga[170a]), Klemenc[553]), Baudisch[490, 499, 557, 611]), Miyamoto[505])).

Unter anderen Bedingungen entsteht aus den genannten Stickstoffverbindungen neben NH_3 auch N_2, N_2O; auch N_2O_2' ist angegeben worden [175a] (vgl. auch Ferro-Stickoxydverbindungen, S. B 98). Auch das in wäßriger Lösung mit den üblichen Reduktionsmitteln (außer $H_2S_2O_4$ und $TiCl_3$) nicht reduzierbare Perchlorat wird durch $Fe(OH)_2$ in Chlorid verwandelt (Sjollema[307]). Näheres über diese Reaktionen ist ebenso wie über die Fälle induzierter Oxydation, schon im allgemeinen Teil angegeben (s. S. B 10ff.).

Das Ferrohydroxyd löst sich als starke Base in allen stärkeren Säuren, liefert also im allgemeinen nur das $Fe^{..}$-Ion. Nur in sehr starken Laugen ist die Möglichkeit einer Ferroatbildung gegeben. Grube und Gmelin[481]) konnten diese nachweisen, als sie ein Eisenblech, das vorher kathodisch polarisiert war, in 40proz. NaOH bei 70° und 0,84 Amp/qdm ($e_h = -0{,}84$) anodisch polarisierten, wobei eine grüne Lösung entstand. Schrager[693]) stellte fest, daß in NaOH-Lösungen mit steigendem NaOH-Gehalt die Löslichkeit von $Fe(OH)_2$ zunimmt, woraus ebenfalls auf Ferroatbildung geschlossen werden kann. (Vgl. auch Elektrochemisches Verhalten von $Fe^{..}$, Teil A.)

Eisen(2)-oxyd, Ferrooxyd, FeO.

Die allgemeinen Existenzbedingungen des FeO, d. h. seine Beziehungen zu Fe und den anderen Oxyden, in den Gleichgewichten der Systeme $Fe—O_2$, $Fe—O_2—H_2$ und $Fe—C—O_2$ sind im Teil A besprochen; es sollen daher an dieser Stelle nur die präparative Darstellung und die Eigenschaften dieses Stoffes erörtert werden.

Darstellung.

Zur Gewinnung von FeO hat man entweder gewisse Ferroverbindungen durch Erhitzen zersetzt oder höhere Eisenoxyde reduziert; öfters ist auch der erfolglose Versuch gemacht worden, durch Oxydation von Fe zum Ziel zu gelangen (siehe unter anderem Hilpert und Beyer[386])).

Durch Erhitzen von FeC_2O_4 im Vakuum glaubte Liebig[72]) das FeO erhalten zu haben; Mixter[415]) konnte aber auch bei sehr vorsichtigem Arbeiten im N_2-Strom nur ein stark metallhaltiges Produkt (16,3 Proz. Fe) darstellen, und ähnliche Ergebnisse erhielten Hilpert und Beyer[386]), während wiederum Forestier[648]) bei 800° mit FeC_2O_4 und einem hälftigen Gemisch von CO und CO_2 gute Erfolge hatte. Debray[80]) beschrieb FeO als ein Produkt der Reduktion von Fe_2O_3 mit einem Gemisch von CO und CO_2 zu gleichen Teilen und Chaudron[494b, 540]) konnte oberhalb 600° diese Angaben bestätigen; ein ähnliches Gemisch (66 Proz. CO) haben neuerdings Groebler und Oberhoffer[621, 636]) benutzt, die bei 800° mit kleinen Mengen Oxyd (1 g) ein FeO von 99 Proz., bei größeren Mengen aber bestenfalls von 95 Proz. erhielten. Le Chatelier[217]) stellte das Ferrooxyd durch Erhitzen eines Gemisches von $FeCO_3$ und FeC_2O_4 im H_2-CO_2-Strom dar, doch konnten Ruff und Gersten[133]) später zeigen, daß man bei dieser Arbeitsweise nur recht unreine Präparate erhält, die im Mittel 35 Proz. Fe_3O_4, 0,3 Proz. C und etwa 1 Proz. CO_2 enthielten. — Trotz mehrerer guter Erfolge dürfte bei der Verwendung kohlehaltiger Gase doch stets die Gefahr einer Kohlenstoffaufnahme naheliegen.

Die Reduktion von Fe_2O_3 durch reinen Wasserstoff soll nach Siewert[104]) bereits bei 280—300° zu FeO führen; Moissan[135, 148]), der diese Reaktion sehr ausführlich untersucht und beschrieben hat, gab an, daß FeO von 350° bis 500° mit steigender Geschwindigkeit gebildet wird, und Glaser[293]) hat Moissans Angaben bestätigt. Später zeigte aber Hilpert[370]), daß auf diesem Wege wohl

reines Fe_3O_4, aber nicht FeO zu erhalten ist, da noch vor vollendeter Reduktion von Fe_3O_4 durchweg bereits Metall auftritt; dies dürfte sich daraus erklären, daß der strömende Wasserstoff den Sauerstoffteildruck so niedrig hält, daß neben der Reaktion $Fe_3O_4 \rightarrow 3\,FeO + {}^1/_2\,O_2$ auch $FeO \rightarrow Fe + {}^1/_2\,O_2$ stattfindet.

Bestätigt wird diese Auffassung durch die Tatsache, daß bei Reduktion mit feuchtem Wasserstoff die Ergebnisse wesentlich verbessert wurden; diesen Weg hatte schon Debray[80]) beschritten; er war aber in Vergessenheit geraten, bis Hilpert und Beyer[386]) nachwiesen, daß man bei 700° durch Wasserstoff mit 38 Proz. H_2O-Dampf ein Produkt mit 85 Proz. FeO, bei 800° mit 92 Proz. und gelegentlich noch FeO-reichere erhält. Einen weiteren Fortschritt erzielten L. Wöhler und Günther[510]), die im Anschluß an ihre Gleichgewichtsuntersuchungen des Systems $Fe—H_2—O_2$ die genauen Bedingungen für die Herstellung von reinem FeO ausfindig machten. Nach ihren Angaben muß man ein sehr fein verteiltes, nicht hoch geglühtes Fe_2O_3 in kleinen Mengen (0,1 g) verwenden, das man im Laufe der Operation mehrfach zerreibt. Um das Verhältnis H_2O/H_2 konstant zu halten, leitet man den schwefelfreien Wasserstoff durch Wasser bestimmter Temperatur; die Gasstromgeschwindigkeit soll etwa 125 l/Stunde/qcm Querschnitt betragen. Für eine Reduktionstemperatur von 700° soll das Verhältnis der Drucke von H_2O/H_2 zwischen 1,4 und 0,58 liegen*), was einer Wassertemperatur von etwa 77° entspricht, während für 800° die Wasserwaschflasche auf etwa 85° gehalten wird, was dem Verhältnis H_2O/H_2 zwischen 2,9 und 0,74 entspricht. Ob ein so starkes Schwanken dieses Verhältnisses, wie es von Wöhler und Günther angegeben wird, erlaubt ist, erscheint nach den Untersuchungen von Schenck und Dingmann[622]), Groebler und Oberhoffer[621]) fraglich, da diese fanden, daß FeO merkliche Mengen von Fe_3O_4 zu lösen vermag. (Näheres s. Gleichgewicht Fe-C-O, Teil A.) Dann kann man nur ein reines FeO erhalten, wenn man bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur ein ganz bestimmtes konstantes Verhältnis von H_2O/H_2 wählt, und zwar ein solches, das sehr nahe am Reduktionsverhältnis zu Metall liegt. Das würde bei 700° 0,58 und bei 800° 0,74 sein, Verhältnisse, die Wöhler und Günther bei ihrer Reindarstellung von FeO auch genommen haben.

Die vielfachen Widersprüche der obigen Angaben finden — abgesehen davon, daß unvollständige oder zu weit gehende Reduktion nicht leicht zu vermeiden ist — ihre Erklärung darin, daß nach Chaudron und Forestiers Untersuchungen[491b, 540, 648]), die von anderer Seite (s. Gleichgewichte, Teil A) bestätigt wurden, FeO unterhalb 570° nicht beständig ist, sondern im Sinne der Gleichung $4\,FeO \overset{570^0}{\rightleftarrows} Fe_3O_4 + Fe$ (80,6 Proz. Fe_3O_4 + 19,4 Proz. Fe) zerfällt. Es kommt demnach nicht nur darauf an, oberhalb 570° durch Wahl geeigneter Sauerstoffteildrucke reines FeO herzustellen, sondern auch darauf, es durch Abschrecken aus dem Temperaturbereich herauszubringen, wo die Zersetzung schnell fortschreitet. Nach Chaudron und Forestier[540]) ist der Zerfall bereits bei 300° merkbar und erreicht bei 480° (80 Proz. Zerfall in 24 Stunden) sein Maximum. Hiernach können Reduktionsversuche unterhalb 570° nur Gemische von Fe_3O_4 und Fe liefern; es erklären sich auch die besseren Erfolge bei kleinen Mengen sowie einige andere der geschilderten Beobachtungen.

Für röntgenoskopische Untersuchungen stellten Wyckoff und Crittenden[550]) ein kristallisiertes Ferrooxyd her, indem sie Fe_3O_4 und Fe elektrisch zusammenschmolzen, mit Fe sättigten, nach dem Erstarren pulverten und mit dem Magneten

---

*) Bedeutung dieser Zahlen siehe bei Gleichgewicht $Fe\text{-}O_2\text{-}H_2$, Teil A.

auszogen. Der nicht magnetische Anteil war im wesentlichen FeO, enthielt aber noch etwa 10 Proz. Fe^{III} und etwas Fe, die sich im Röntgenbild nicht bemerkbar machten.

Eigenschaften.

Das durch Reduktion mit Gasen gewonnene FeO ist ein tiefschwarzes Pulver*), das vielfach als pyrophorisch beschrieben wird, nach Wöhler und Günther[510]) an der Luft aber erst bei 200°—300° verglimmt. Das nach Wyckoff und Crittenden[550]) hergestellte schwarze, nicht magnetische Präparat kristallisiert im Kochsalzgitter. Die Würfelkante des Elementarkörpers, der aus 4 Molekeln besteht, beträgt a = 4,295 Å; der Abstand Fe—O ist demnach 2,147 Å. Nach V. M. Goldschmidt[576]) ist a = 4,27 Å. Aus der Gitterkonstanten berechnet sich die *Dichte*[550]) d = 5,99; gefunden wurde d = 5,9[386]) und d25 = 5,745[689]).

Der *Schmelzpunkt* wird von Ruff und Goecke[393]) zu 1419° und von Groebler und Oberhoffer[621]) zu 1377° angegeben; die letzte Angabe beruht auf Extrapolation. Nach Herty und Fitterer[677]) liegt der Schmelzpunkt bei 1355° (Mikropyrometer). Für das *Wärmeleitvermögen* gibt Kresta[414a]) bei 49,8° λ =0,00133 an, da aber jede Mitteilung über die Natur des untersuchten Oxydes fehlt, so darf man wohl bezweifeln, daß wirklich FeO vorlag. Die *Molwärme* C_p, wurde von Millar[671]) zwischen 70° und 300° abs. an einem FeO gemessen, das 83% FeO, 0,8% Fe und 16% Fe_3O_4 enthielt. Die Molwärme steigt von 3,3 cal bei 70° abs. an, hat bei 180° ein Maximum (13,9) und beträgt bei + 27° C 12,5, während die Koppsche Regel 10,2 verlangen würde.

Ferrooxyd ist nach vielen übereinstimmenden Angaben[386, 494b, 550, 648]) *nicht ferro-* oder *stark paramagnetisch*, doch glaubt Ferguson[566]) zwischen 570° und 630° eine dem Fe_3O_4 ähnliche Form gefunden zu haben. Da FeO unterhalb 570° zerfällt, dürfte der bisweilen gefundene Magnetismus nicht dem FeO, sondern den Zerfallsprodukten zukommen. Die magnetische Suszeptibilität siehe bei Wyckoff und Crittenden[550]).

Bei Zimmertemperatur ist FeO instabil; bei höherer Temperatur (550° nach Wöhler und Günther[510]), ab 300° nach Chaudron und Forestier[540])) erreicht die Zerfallsgeschwindigkeit merkliche Werte (s. oben und beim System Eisen —Sauerstoff, Teil A). Bei Zimmertemperatur oxydiert es sich langsam.

Das nach Wöhler dargestellte FeO ist in Säuren leicht löslich, während das nach Wyckoff aus dem Schmelzfluß gewonnene darin fast unlöslich ist. Mit WO_3, MoO_3, TiO_2 und SiO_2 reagiert es nach Tammann[567, 590a]) im festen Zustande unter Bildung von Wolframat, Molybdat, Titanat und Silicat; der Reaktionsbeginn liegt bei 260° (WO_3), 320° (MoO_3), 700° (TiO_2), 800° (gefälltes SiO_2), 950° (Quarz).

Die *Bildungswärme* aus den Elementen wurde von Le Chatelier[217]) zu 64,6 kcal, von Mixter[415]) zu 64,3 kcal, von Ruff und Gersten[433]) zu 60,4 ± 1,8 kcal und von Roth und Zeumer[689]) (Verbrennung von reinem FeO in der Bombe zu Fe_3O_4) zu 64,0 kcal experimentell bestimmt, während Eastman[508]) sie aus der Wärmetönung der Reaktion $FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$ und den Bildungswärmen von CO und CO_2 zu 63,740 kcal bei 800° und aus der Wärmetönung der Reaktion $Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3\,FeO + CO_2$ und den Bildungswärmen von Fe_3O_4, CO und CO_2 zu 63,055 kcal bei 800° berechnet hat. Weitere Berechnungen siehe Gleichgewichte Fe—O_2 usw., Teil A.

---

*) Schenck und Dingmann[622]) nehmen an, daß das an sich helle FeO seine Schwarzfärbung gelöstem Fe_3O_4 verdanke.

Der *Sauerstoffdruck* des FeO ist bis zu hohen Temperaturen außerordentlich gering. Er läßt sich deshalb auch nicht experimentell bestimmen. Dagegen kann man ihn rechnerisch mit Hilfe der beiden Gleichgewichte

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2 \text{ und } FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O$$

erfassen, wenn man zugleich die Dissoziation von CO_2 in CO und O_2 und die des H_2O in H_2 und O_2 kennt.*) Es ist für konstante Temperatur

1) $\frac{[CO_2]}{[CO]} = K_1$ und $\frac{[H_2O]}{[H_2]} = K'_1$ (bei Gegenwart von Fe und FeO als Bodenkörper)

2) $\frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} = K_2$ und $\frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2} = K'_2$ (Dissoziationskonstante von CO_2 bzw. H_2O).

Aus beiden folgt

3) $[O_2] = K_1^2 \cdot K_2$ und $[O_2] = K'^2_1 \cdot K'_2$ (Partialdruck des FeO in Atm.)

Berechnet man mit Hilfe der Gleichung von v. Wartenberg[516]) K_2 und nach der von Siegel[449]) K'_2 für die verschiedenen Temperaturen, während man K_1 den Messungen Eastmans[508]) und K'_1 denen von Wöhler[510]) entnimmt, und ermittelt damit den Partialdruck des Sauerstoffs, so erhält man nachstehende Werte, wobei die mit einem Stern versehenen sich aus dem Reduktionsgleichgewicht von Wasserstoff, die ohne Stern sich aus dem des CO ergeben:

T abs.	873	893*	973	983*	1073
p Atm.	$3{,}55 \cdot 10^{-27}$	$2{,}15 \cdot 10^{-26}$	$4{,}82 \cdot 10^{-24}$	$1{,}22 \cdot 10^{-23}$	$3{,}11 \cdot 10^{-21}$
Q kcal	128	127	123	127	126

T abs.	1082*	1173	1180*	1273	1282*
p Atm.	$4{,}85 \cdot 10^{-21}$	$1{,}68 \cdot 10^{-19}$	$7{,}84 \cdot 10^{-19}$	$3{,}10 \cdot 10^{-17}$	$4{,}38 \cdot 10^{-17}$
Q kcal	126	128	125	124	125

Aus den Sauerstoffdrucken kann man weiterhin mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel

$$\log p_{O_2} = -\frac{Q}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} T + 2{,}8 \quad (2{,}8 = \text{chem. Konst. von } O_2)$$

Q, die Reaktionswärme von $2\,Fe + O_2 = 2\,FeO$ berechnen, wenn man ε zu 0,012 ansetzt (3. Reihe der Tabelle). Daraus ergibt sich die Bildungswärme von FeO zu 63,0 kcal in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten (s. oben).

Ferrosulfid, FeS
Ferroselenid, FeSe
Ferrotellurid, FeTe
Eisennitride
Eisenphosphide
Eisenarsenide — s. Teil A.
Eisenantimonide
Eisenbismutide
Eisenboride
Eisencarbide
Eisensilicide

*) Eine ähnliche Betrachtung wurde von Wöhler und Balz (Z. Elektrochem. **27** (1921), 417) angestellt. Vgl. auch Teil A, Gleichgewichte.

Eisen(2)-chlorat, Ferrochlorat ist von Wächter[51]) in Lösung durch doppelte Umsetzung von Ferrosulfat mit Bariumchlorat erhalten worden. Bei geringer Temperaturerhöhung zersetzt sich die farblose Lösung unter Abscheidung von basischem Ferrichlorat.

Eisen(2)-perchlorat, Ferroperchlorat, $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, kristallisiert aus seiner Lösung, die man entweder aus Ferrosulfat und Bariumperchlorat (Sérullas[24])) oder durch Auflösen von Eisen in Perchlorsäure (Roscoe[98])) gewinnen kann, in farblosen, langen Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Beim Erwärmen über 100° zersetzt es sich. Die magnetische Suszeptibilität beträgt $\chi = 29{,}3 \cdot 10^{-6}$ bei 20° (Welo[656])). Eine Einlagerungsverbindung mit Antipyrin $[Fe(COC_{10}H_{12}N_2)_6](ClO_4)_2$ haben Wilke-Dörfurt und Schliephake[687]) dargestellt; hellgrüne derbe Nadeln, $d^{25}/_4 = 1{,}383$, Smp. 153° (beginnende Zersetzung); an Luft tritt Oxydation ein.

Eisen(2)-bromat, Ferrobromat, $Fe(BrO_3)_2$, glaubte Berzelius[200]) in regelmäßigen Oktaedern durch Auflösen von Ferrocarbonat in Bromsäure und Verdunsten der Lösung im Vakuum erhalten zu haben. Später ist eine Darstellung nicht mehr gelungen, da sich Fe^{II} und BrO_3' sehr schnell zu basischen Ferrisalzen und Brom umsetzen.

Eisen(2)-jodat, Ferrojodat, $Fe(JO_3)_2$. Nach Rammelsberg[40]) entsteht durch Zusammengießen von Ferrosulfat und Natriumjodat ein weißer Niederschlag, der schnell unter Bildung von dreiwertigem Eisen und Jod Zersetzung erleidet. Ähnliches fanden sowohl Pleischl als auch Geiger[22]).

Eisen(2)-perjodat, Ferroperjodat konnte Rammelsberg[116]) bei Umsetzung von Ferrosalz mit Perjodat nicht erhalten; Kimmins[711]) will $Fe_5(JO_6)_2$ (rot) und FeH_3JO_4 (braun) bekommen haben.

Eisen(2)-sulfit, Ferrosulfit, $FeSO_3$.

Lösungen dieses Salzes erhält man bei der Behandlung von Eisen mit schwefliger Säure, wobei neben dem Sulfit in der Hauptsache noch Thiosulfat, S_2O_3'', außerdem in geringeren Mengen Polythionate und andere Schwefelverbindungen entstehen (Berthollet[1]), Vogel[34]), Fordos und Gélis[52]), Koene[53])). Die Reaktion geht zum größten Teil nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,Fe + 3\,SO_2 = FeSO_3 + FeS_2O_3.$$

Weiterhin kann man die Lösung von Ferrosulfit durch Einleiten von SO_2 in eine mit Eis gekühlte Aufschlämmung von frisch gefälltem Ferrosulfid (Henderson und Weiser[418])) oder aus frisch gefälltem Ferrocarbonat und schwefliger Säure (Berzelius[35])) gewinnen. Beim Verdunsten im Vakuum scheidet sich das **3-Hydrat, $FeSO_3 \cdot 3\,H_2O$** (Berthollet[1]), Fordos und Gélis[52]), Muspratt[61]), Henderson und Weiser[418])) ab. Dasselbe erhält man auch als mikrokristallinen Niederschlag nach Seubert und Elten[196]) durch doppelte Umsetzung von Ferrochlorid mit Natriumsulfit. Das 3-Hydrat besteht aus hellgrünen Kristallen, die an trockener Luft einigermaßen haltbar sind, im feuchten Zustand sich aber sehr schnell oxydieren. In Wasser löst sich das Salz nur sehr wenig, dagegen reichlich bei Gegenwart von schwefliger Säure unter Bildung von $Fe(HSO_3)_2$.

Das 2-Hydrat, $FeSO_3 \cdot 2\,H_2O$, erhielten Seubert und Elten[196]), indem sie eine Lösung von äquivalenten Mengen Ferrochlorid und Natriumsulfit im Einschlußrohre unter Wasserstoff längere Zeit im Wasserbade erhitzten, als weißen Niederschlag, der an der Luft etwas beständiger ist als das 3-Hydrat.

Eisen(2)-thiosulfat, Ferrothiosulfat, $FeS_2O_3 \cdot 5 H_2O$.

Aus der durch Auflösung von Eisen in wäßriger schwefliger Säure hergestellten Lösung (siehe $FeSO_3$) ist nach Abscheidung des $FeSO_3$ mehrfach FeS_2O_3 hergestellt worden (Berthollet[1]), Vogel[34]), Fordos und Gélis[52]), Koene[53])). Auch bei der Auflösung von FeS in konzentrierter schwefliger Säure bildet es sich (Henderson, Weiser[418])). Rammelsberg[49a]) erhielt es durch Umsetzung von BaS_2O_3 mit $FeSO_4$ und Verdunsten des Filtrats, und ähnlich arbeiteten Vortmann und Padberg[182]), die Bariumthiosulfat mit konzentrierter Ferrosulfatlösung verrieben, das Filtrat mit Alkohol und Äther fällten, wobei ein grünes Öl entstand, aus dem sich nach einigen Tagen das Salz in kleinen grünen triklinen Kristallen von der Zusammensetzung $FeS_2O_3 \cdot 5 H_2O$ ausschied.

Das Ferrothiosulfat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen zersetzt sich die wäßrige Lösung unter Abscheiden von FeS. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich das feste Salz langsam.

Ein Doppelsalz mit $Na_2S_2O_3$ soll entstehen, wenn man Ferrojodid mit Natriumthiosulfat in konz. Lösung mischt und mit Alkohol fällt. Dabei bildet sich ein hellgrünes Öl, das mit absol. Alkohol einen Kristallbrei von der Zusammensetzung $FeS_2O_3 \cdot 3 Na_2S_2O_3 \cdot 8 H_2O$ liefert (Vortmann und Padberg[182])).

Eisen(2)-dithionat, Ferrodithionat, $FeS_2O_6 \cdot 7 H_2O$.

Eine grüne Lösung dieses Salzes entsteht — wahrscheinlich über rotes $Fe_2(SO_3)_3$ —, wenn man in der Kälte eine Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$ (Antony, Manasse[261]), J. Meyer[483])) oder eine Aufschwemmung von $Fe(OH)_3$ (Gélis[96])) mit SO_2 behandelt. Über den Mechanismus dieser verwickelten und für die Bildung von S_2O_6'' wichtigen Reaktion vergleiche dieses Handbuch IV, 1, 1, S. 535.

Heeren[9]) setzte BaS_2O_6 mit $FeSO_4$ in Lösung um und erhielt beim Verdunsten des Filtrates grüne Kristalle mit $5 H_2O$, während die späteren Forscher $7 H_2O$ fanden. Nach Messungen von Topsoe[125]) sind die Kristalle triklin und haben die Dichte 1,875; über Chlorcalcium verlieren sie 3 Mole H_2O. Die bei 18,5⁰ gesättigte Lösung enthält in 100 g 40 g wasserfreies Salz (umgerechnet nach Klüß[177])); in Alkohol ist das Salz unlöslich; seine verdünnte Lösung zersetzt sich beim Kochen, die konzentrierte schon bei 50⁰ in Sulfat und schweflige Säure.

Eisen(2)-trithionat, Ferrotrithionat, FeS_3O_6, und Eisen(2)-tetrathionat, Ferrotetrathionat, FeS_4O_6, wurden von Feld[387]) beim Einleiten von SO_2 in eine Ferrosulfidsuspension neben Ferrosulfit und Ferrothiosulfat dargestellt. Das Tetrathionat entsteht außerdem bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Ferrothiosulfat (E. Müller[466])): $2 FeCl_3 + FeS_2O_3 = 3 FeCl_2 + FeS_4O_6$.

Eisen(2)-sulfat, Ferrosulfat, $FeSO_4$.

Das Ferrosulfat, und zwar das 7-Hydrat, der Eisenvitriol, ist das wichtigste Eisensalz der zweiwertigen Oxydationsstufe. Die Kenntnis über ihn reicht bis zum Altertum zurück. In den Büchern der Alchimisten findet man ihn wohl zum ersten Male bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert verzeichnet, Biringuccio (Pirotechnica, 1540) unterschied Eisen- und Kupfervitriol, während in den Schriften des Pseudo-Basilius Valentinus (im 16. Jahrhundert?) seine Darstellung sowohl aus Schwefelkies als auch aus Eisen und Schwefelsäure beschrieben ist. Im Altertum diente er als Heilmittel und zum Schwarzfärben des Leders.

Vorkommen. Durch Oxydation von Eisensulfiden oder ähnlichen Eisenerzen an feuchter Luft vollzieht sich in der Natur die Bildung von Ferrosulfat, welches gelöst — gelegentlich in erheblichen Mengen — in Grubenwässern vorkommt. Von dem 7-Hydrat findet man die monokline Form (Melanterit) nicht selten als stalaktische, traubige oder nierenförmige Beschläge; auch eine rhombische Form ist natürlich gefunden worden (Tauriscit). Das 1-Hydrat (Ferropallidit) ist mit Römerit ($Fe^{II}Fe^{III}_2(SO_4)_4 \cdot 14\,H_2O$) zusammen beobachtet worden. — Kupferreiche Mischkristalle des monoklinen 7-Hydrates sind als Pisanit, manganhaltige als Luckit, zinkhaltige als Sommairit beschrieben.

Die ***Darstellung*** der Ferrosulfatlösungen, aus denen man die verschiedenen Hydrate gewinnt, soll bei $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (S. B 52) behandelt werden.

Wasserfreies Ferrosulfat, $FeSO_4$.

Darstellung.

Ferrosulfat erhält man am besten wasserfrei nach einer Methode von Keppeler und D'Ans[347]), indem man ein mit Alkohol gefälltes $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (s. S. B 52) in einem kräftigen Wasserstoffstrome zunächst auf 70°, dann auf 150—200° erwärmt, wobei $FeSO_4 \cdot H_2O$ entsteht. Dieses wird dann unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff bei 300° völlig entwässert. de Forcrand[442]) gibt als beste Entwässerungstemperatur 250° an. Arbeitet man im Hochvakuum mit Bariumoxyd als Entwässerungsmittel, so erhält man das wasserfreie Salz schon bei 150° (Krafft[344b])). Nach Greulich[618]) gelingt eine Reindarstellung und vollständige Entwässerung nicht, weil mit den letzten Anteilen Wasser auch schon SO_3 und SO_2 weggehen sollen.

Eigenschaften.

Das wasserfreie Salz stellt ein weißes Pulver dar, dessen *Dichte* nach älteren Messungen etwa 3,0 ist (Gerlach[173]), Thorpe und Watt[146])); Rakshit fand d = 3,346 [617]).

Die *magnetische Massensuszeptibilität* χ ist bis zu sehr tiefen Temperaturen von Ishiwara[450]) und Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis[413a]) gemessen worden, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Eine ältere Messungsreihe von Kamerlingh-Onnes und Perrier[397]), welche durch einen Wassergehalt des Sulfates entstellt ist, wird fortgelassen.

Messungen von Ishiwara[450]):

T^0 (abs.):	110,3	127,0	144,3	170,9	194,7	216,8	232,1	256,1	281,6	306,4
$\chi \cdot 10^6$:	177,0	153,9	139,5	120,1	107,3	97,5	92,5	83,8	76,9	71,0

Messungen von Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis[413a]):

T^0 (abs.):	14,4	17,8	20,1	64,8	70,4	77,3	169,6	290,2
$\chi \cdot 10^6$:	335	379	402	227,3	215,1	200,4	107,2	67,6

Von Interesse ist das bei sehr tiefen Temperaturen auftretende Maximum. Ältere Einzelmessungen sind bei Ishiwara[450]) und Cabrera[475a, 627d]) zusammengestellt (s. auch Landolt-Börnstein: Tabellen, 5. Aufl., S. 1199, sowie Messungen an Lösungen S. B 62).

Im Vakuum oder indifferenten Gasen erhitzt, beginnt $FeSO_4$ bei etwa 300—350° langsam zu zerfallen. Diese *thermische Dissoziation* ist eine recht verwickelte Reaktion, da der Zerfall

$$FeSO_4 \rightleftarrows FeO + SO_3$$

wegen der Oxydation des FeO zu höheren Oxyden durch SO_3, dem dabei auftretenden Gleichgewicht $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3\,SO_3$ und durch das Gleichgewicht $2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$ beeinflußt wird. Keppeler und D'Ans[347]), die die beim thermischen Zerfall von Ferrosulfat auftretenden Drucke von SO_2 und SO_3 zwischen 450° und 670° dynamisch gemessen haben, fanden, daß bei konstanter Temperatur das Verhältnis SO_2/SO_3 konstant ist. Die nachstehende Tabelle gibt die gemessenen Daten wieder:

t° C:	568	597	621	635	643	650
$K = \frac{[SO_2]}{[SO_3]}$:	16,3	18,8	20,8	21,4	22,7	20,9

Wegen des konstanten Verhältnisses SO_2/SO_3 formulieren sie die Umsetzung:

$$2\,FeSO_4 + SO_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 + SO_2.$$

Da aber die tatsächlich auftretenden Bodenkörper nicht genau untersucht sind, so darf man wohl annehmen, daß die Verhältnisse verwickelter liegen, als es nach dieser Deutung scheint. Die Gesamtdrucke beim Zerfall von $FeSO_4$ sind neuerdings statisch von Greulich[618]) gemessen worden, dessen Werte in der folgenden Tabelle und in Fig. B 9 wiedergegeben sind:

Temp. °C:	235	251	315	376	386
p in mm :	1	2	10	20	28
Temp. °C:	433	482	522	614,5	
p in mm :	32	73	84	254	
Temp. °C:	631	645	656	698	
p in mm :	296	587	635	1263	

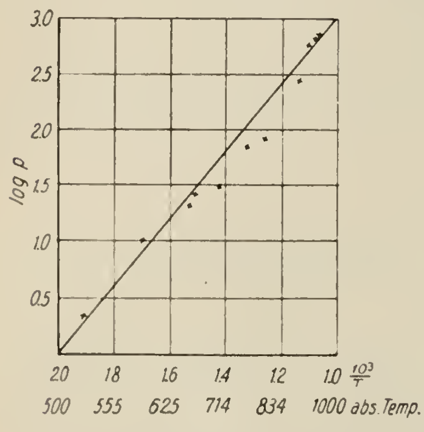


Fig. B 9. Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes von $FeSO_4$.

(Eine weitere Messung siehe bei Kallauner und Matejka[500]).)

Unter der Annahme eines Zerfalls

$$2\,FeSO_4 \rightleftarrows Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

berechnet Greulich mit Hilfe der Bodenstein-Pohlschen Formel für das SO_3-SO_2-Gleichgewicht die einzelnen Partialdrucke und daraus die Dissoziationswärme des $FeSO_4$ zu 12,3 kcal. Ob diese Berechnung richtig ist, dürfte sehr fraglich sein, da Greulich höhere SO_3-Drucke angibt, als über Fe_2O_3 sein dürfen, wenn Ferrisulfat sich zersetzt, und weiter nicht beachtet, daß Ferrosulfat zunächst ein basisches Ferrisulfat liefert. (Vgl. auch Friedrich[383a]) und Neumann[310])). Aus diesem Grunde sind Greulichs Berechnungen hier nicht wiedergegeben.

Das wasserfreie Salz beginnt, an Luft erhitzt, nach Warlimont[371]) bei 470° allmählich, nach Hoffmann und Wanjukoff[453]) schon bei 167° langsam, bei 480° schnell in basisches Ferrisulfat, dann in Ferrioxyd überzugehen, während Hedvall und Heuberger[512]) den Beginn einer merklichen Zersetzung erst bei 510° angeben. Im festen Zustande reagiert es mit BaO, SrO und CaO nach der Gleichung

$$FeSO_4 + MeO = FeO + MeSO_4$$

(Hedvall und Heuberger[512])). Nebenher läuft noch die Reaktion $FeO + FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2$. Der Beginn merklicher Reaktion liegt für BaO bei 345°, für SrO bei 426° und für CaO bei 444°

Hydrate des Ferrosulfats.

Von den in der Literatur beschriebenen Hydraten können nur das 1-, 2-, 4- und 7-Hydrat, die neben Lösungen stabil sind, als gesichert erscheinen. Die übrigen, das 3-, 5- und 6-Hydrat, dürften allerhöchstens als metastabil zu betrachten sein, soweit ihre Existenz nicht überhaupt fraglich ist.

$FeSO_4 \cdot H_2O$. Das Monohydrat entsteht als weißes Pulver, wenn das 7-Hydrat durch Erhitzen auf 150—200° entwässert wird, wobei Anwendung von Wasserstoff zweckmäßig ist (Mitscherlich[20]), Lescoeur[219]), Scharizer[262]), Keppeler und D'Ans[347])). Bei Benutzung von Vakuum und Phosphorpentoxyd kann man die Entwässerung schon bei Zimmertemperatur erzielen (Krafft[344b])). Aus wäßrigen Lösungen wird es erhalten, wenn man die Kristallisation oberhalb 70° vor sich gehen läßt. Da das Existenzgebiet des Monohydrates neben wäßrigen Lösungen durch Zusatz von Schwefelsäure zu tieferen Temperaturen verschoben wird, arbeitet man am besten nach einer Methode von Florentin[432]): $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ wird mit 50proz. Schwefelsäure behandelt und das Produkt mit Alkohol und Äther gewaschen. Dabei wird es frei von Ferrisulfat erhalten, weil dieses in einer solchen Säure löslicher ist. Da das Monohydrat nicht hygroskopisch und wenig oxydabel ist, eignet es sich nach Florentin zur Titerstellung von Permanganatlösungen.

Das spez. Gewicht wurde von Thorpe und Watt[146]) zu 3,047 und von Moles und Crespi[607]) zu $d^{25}/_4 = 2{,}970$ gefunden.

$FeSO_4 \cdot 2\,H_2O$ will v. Bonsdorff[38]) aus stark schwefelsauren Lösungen als dunkelgrüne Kristallmasse, Conroy[346]) beim Verwittern von $FeSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (?) als weißes Kristallpulver erhalten haben. Die späteren Untersuchungen von Wirth[419]) und Kenrik[348]) haben aber gezeigt, daß bei 25° ein 2-Hydrat im System $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O nicht auftritt. Bei v. Bonsdorff und bei Conroy dürften Mischungen zweier Hydrate vorgelegen haben. Oberhalb 65° soll dagegen $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ bestehen können; vgl. Nachtrag S. B 118.

$FeSO_4 \cdot 3\,H_2O$ wurde von Kühn[23]) und Kane[33]) beschrieben, später aber nicht bestätigt.

$FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ erhält man nach Regnault[46]), wenn man eine Ferrosulfatlösung bei 80° eindunstet. Aus der Löslichkeitskurve des Ferrosulfats in Wasser (s. unten) ersieht man, daß als Darstellungstemperatur besser 60° geeignet ist. Marignac[78]) erhielt das Salz (nach dem 5-Hydrat) aus stark schwefelsaurer Lösung in blaßgrünen monoklinen Kristallen, isomorph mit $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$; $a:b:c = 0{,}4373:1:0{,}5833$. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das 4-Hydrat im System $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O nicht (s. S. B 57 u. B 118).

Die Dichte des 4-Hydrates beträgt nach Thorpe und Watt[146]) $d = 2{,}227$, während Moles und Crespi[607]) den Wert $d^{25}/_4 = 2{,}293$ gefunden haben. Hieraus und aus der Dichte von $FeSO_4 \cdot H_2O$ berechnet sich die Volumzunahme beim Übergang von $FeSO_4 \cdot H_2O$ in $FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ zu 13,4 ccm pro Mol H_2O. Über die Löslichkeit s. unten.

$FeSO_4 \cdot 5\,H_2O$ will Marignac[78]) aus schwefelsauren Ferrosulfatlösungen nach Abscheidung des 7-Hydrates bei gewöhnlicher Temperatur in grünlich-blauen triklinen Kristallen, die mit $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ isomorph sind, erhalten haben. Auch Lecoq de Boisbaudran[117]) hat es beobachtet, und Conroy[346]) glaubt, es im harten Bodensatz von Kristallisiergefäßen gefunden zu haben. (Vgl. hierzu Mischkristalle). Im stabilen Gleichgewicht mit wäßrigen und schwefelsauren Lösungen tritt es aber nicht auf.

$FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$ soll nach Hensgen[136]) aus einer mit HCl gesättigten Ferrosulfatlösung in Tafeln auskristallisieren. Auch von Lecoq de Boisbaudran[117]) wurde es beschrieben, doch ist seine Existenz noch zweifelhaft.

$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ist als Handelsprodukt unter dem Namen „grüner Vitriol" bekannt*). Zu seiner *Darstellung im Laboratorium* löst man Eisen im Überschuß, FeS oder $FeCO_3$ in verdünnter Schwefelsäure oder behandelt Ferrisulfatlösung mit Eisen oder Ferrosulfid (Hutin[475])) und läßt die hinreichend konzentrierte Lösung bei Temperaturen unterhalb 55° kristallisieren. Handelt es sich um die Herstellung eines reinen Produktes, so muß man entweder von sehr reinen Ausgangsstoffen ausgehen oder aber die Verunreinigungen vor der Kristallisation in geeigneter Weise entfernen, da beim einfachen Umkristallisieren sehr viele Stoffe, wie Ni, Co, Zn, Mg, Mn, Cd, Cu, wegen Mischkristallbildung in die Kristalle mit hineingehen. Um ein von Ferrisulfat freies und im trockenen Zustande recht beständiges Präparat zu erhalten, behandelt man die Ferrosulfatlösung mit reinem Eisen, filtriert und fällt mit Alkohol, wäscht dann den abfiltrierten Niederschlag mit Alkohol und trocknet in einem indifferenten Gase.

Für die *technische Gewinnung* von Ferrosulfat war lange Zeit das Ausgangsmaterial Pyrit oder Markasit, von denen gewisse Sorten ohne weiteres, andere nach schwachem Abrösten beim längeren Lagern im feuchten Zustande an der Luft sich zu Ferrosulfat oxydieren. Indem man die dünnen ablaufenden Laugen mehrfach wieder auf den Pyrit goß, erhielt man schließlich eine zur Kristallisation geeignete Konzentration. Das langwierige Verfahren hat heute nur noch historisches Interesse. Dasselbe gilt auch für die früher betriebene Gewinnung aus gewissen, kupferhaltigen Grubenwässern durch Behandlung mit Eisen. Als Neben- oder Abfallprodukte werden oder wurden Ferrosulfatlösungen bei mancherlei technischen Operationen gewonnen, so bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff, bei der Alaunfabrikation aus Tonschiefer, bei gewissen „nassen" Verfahren der Metallhütten und endlich in den Eisenbeizereien. Die Beizlaugen dürften heute das billigste und gebräuchlichste Rohmaterial für die Herstellung des grünen Vitrioles sein, so daß auch die Auflösung von Eisenschrott oder Spateisenstein in Abfallschwefelsäure wohl kaum noch in Frage kommt.

Der Eisenvitriol hat mannigfaltige *Anwendung* gefunden; es ist ein wichtiges analytisches Reagens und dient als Ausgangsstoff für andere Eisenpräparate, auch in Pharmazie und Technik. Von Bedeutung ist die Verwendung zur Herstellung von Tinte (Eisengallustinte) und von Berlinerblau. Ferner wird oder wurde er benutzt zur Desinfektion und Desodorisierung von Abfallstoffen, zur Unkrautvertilgung, in der Färberei und Gerberei, zur Holzkonservierung, zur Gasentschwefelung (mit Kalk), in der Photographie. Die Anwendung in der Färberei und als Indigoküpe ist heute kaum mehr üblich.

Physikalische Eigenschaften.

Das 7-Hydrat hat, wenn es frei von Oxydsalz ist, eine bläulich-weiße Farbe. Ein Stich ins Grüne deutet stets auf einen Gehalt an Ferrisalz. Ein solches zieht an der Luft Feuchtigkeit an und überzieht sich bald mit gelbem, basischem Ferrisulfat, während das völlig reine Salz diese Eigenschaft nicht besitzt.

$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ kristallisiert monoklin (Rammelsberg[69])) mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 1,1828 : 1 : 1,5427 (Retgers[211])). Der Achsenwinkel beträgt 75° 44′. Die Größe des Elementarkörpers ist röntgenoskopisch von Westenbrink[605]) bestimmt worden. Danach ist $a_0 = 15{,}34$ Å, $b_0 = 12{,}98$ Å und $c_0 = 20{,}02$ Å, die Anzahl der Moleküle im Elementarbereich = 16; genaueres über die Lage der Atome zueinander läßt sich nicht aussagen. (Außer dem monoklinen ist von Volger[75]) ein natürlich vorkommendes rhombisches 7-Hydrat

*) Über eine andere Formart s. unten.

(Tauriscit) beschrieben worden. Retgers[183]) konnte diese labile Form, die vielfach in Mischkristallen auftritt, rein nicht darstellen; er berechnet aber ihre Dichte zu 1,875). Die *Brechungsexponenten* in den drei optischen Hauptachsen wurden von Erofejeff[118]) für die D-Linie zu $n_\alpha = 1,4713$, $n_\beta = 1,4782$ und $n_\gamma = 1,4856$ gefunden.

Die *Dichte* des monoklinen 7-Hydrates ist oft bestimmt worden. Die älteren Messungen von Filhol[58]), Playfair und Joule[65]), Schiff[83]), Buignet[88]), Thorpe und Watt[146]) und Gerlach[173]) ergaben im Mittel etwa 1,884. Die neueren Bestimmungen finden sich in nachstehender Tabelle aufgezeichnet:

Temp. °C	Dichte	Beobachter
	1,899	Retgers[183])
14,4	1,8988	Andreae[388])
37,6	1,8959	Andreae[388])
25	1,895	Moles und Crespi[607])

Der kubische Ausdehnungskoeffizient berechnet sich aus den Messungen Andreaes zu $66 . 10^{-6}$. Aus der Dichte des 7- und 4-Hydrates konnten Moles und Crespi die Volumzunahme beim Übergang des niederen in das höhere Hydrat zu 16,3 ccm pro Mol H_2O errechnen.

Die *spezifische Wärme* findet sich in der folgenden Tabelle:

Temperaturen, zwischen denen gemessen wurde		Mittlere spez. Wärme	Beobachter
von	bis	in cal.	
9	16	0,346	Kopp[108])
—190	—78,4	0,188	Jackson[409])
—190	+22	0,234	Jackson[409])
—78,4	+22	0,292	Jackson[409])

Die *Dampfspannung* des H_2O im $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ ist von Wiedemann[130]), Cohen[270]) und Schumb[513]) gemessen worden. Alle drei Messungen stimmen gut überein, wie die nachstehenden Tabellen und die Fig. B 10 zeigen.

Nach Wiedemann[130]):

Temp. °C:	20,0	25,0	30,0	40,2
p mm:	10,9	13,3	20,3	40,1
Temp. °C:	50,2	60,0	70,2	75,1
p mm:	75,9	131,3	213,4	265,0

Nach Cohen[270]):

Temp. °C:	30,67	39,96	44,45	46,43
p mm:	21,76	39,94	52,86	59,63

Nach Schumb[513]):

Temp. °C:	25
p mm:	14,56

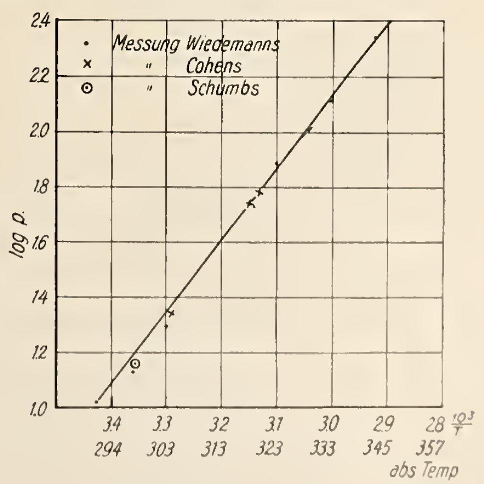


Fig. B 10. Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdruckes von $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$.

Da bei 56,6° das 7-Hydrat sich in 4-Hydrat und eine gesättigte Lösung spaltet, beziehen sich die 3 letzten Werte Wiedemanns auf diese, während alle anderen

den Dampfdruck des festen 7-Hydrats wiedergeben. Den Umwandlungspunkt findet man auch auf der log p-$^1/_T$-Geraden (Fig. B 10) als schwachen Knickpunkt.

Die *magnetische Suszeptibilität* beträgt in den drei magnetischen Hauptachsen $\varkappa \cdot 10^6 = +84{,}3$, $+78{,}7$ und $+76{,}2$. ($\varkappa$ bezieht sich auf die Volumeinheit.) Die Ablenkung der magnetischen Hauptachse von der kristallographischen ist 30° 10′; ein Zusammenhang zwischen magnetischer und optischer Hauptachse besteht nicht (Finke[376]).

Die Abhängigkeit der magnetischen Massensuszeptibilität χ von der Temperatur hat Kamerlingh-Onnes[397, 438a]) bestimmt:

T° abs.:	13,93	15,47	17,01	18,73	20,33	64,24	77,45	289,6
$\chi \cdot 10^6$:	757,2	695,5	641,6	589,7	555,4	186,1	154,5	41,46

Ferner liegen noch folgende Zahlen von Ishiwara[450]) vor (Auszug):

T° abs.:	99,5	129,7	163,4	207,0	231,1	265,5	285,7	296,1
$\chi \cdot 10^6$:	122,7	96,1	76,6	61,2	53,6	46,3	43,0	41,9

Weitere Messungen bei Jackson [518a]).

Mischkristalle der Hydrate des Ferrosulfats.

Daß das $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ mit anderen Vitriolen zusammen einheitliche Kristalle bildet, ist schon seit langem bekannt, waren doch derartige Gemische mit Kupfersulfat und Zinksulfat als schwarzer Vitriol, als Salzburger, Bayreuther oder Adler-Vitriol vielfach Handelsware, die für besondere Zwecke Verwendung fanden. Die sehr umfangreiche Literatur über gemischte Vitriole, die man eine Zeitlang auch als Doppelsalze angesehen hatte, ist bei Retgers[183, 211, 220]) zusammengestellt, der den Nachweis erbrachte, daß $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ mit den anderen monoklinen Vitriolen, die auch mit $7\,H_2O$ kristallisieren, lückenlose Mischkristallreihen, mit den rhombischen und triklinen aber zwei Reihen von Mischkristallen mit Mischungslücken bildet. In der nachfolgenden Tabelle sind die einzelnen Systeme aufgezeichnet. Nähere Angaben finden sich in den Arbeiten von Retgers; es sei auch verwiesen auf dieses Handbuch II, 1, S. 625; II, 2, S. 393 und IV, 2,

System $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ mit	Zusammensetzung	Krist.-Art	Mischungsbereich (in Proz. wasserh. $FeSO_4$)	Farbe
$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$(Fe, Co)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	lückenl.	
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$(Fe, Mg)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	45,9—100	blaßgrün
	$(Mg, Fe)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	rhomb.	0—18,8	fast farblos
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$(Fe, Zn)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	25,1—100	farbl.-grün
	$(Zn, Fe)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	rhomb.	0—10,9	farblos
$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	$(Fe, Ni)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	49,6—100	blaßgrün
	$(Ni, Fe)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	rhomb.	0—21,1	grün
$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$	$(Fe, Mn)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	27,4—100	blaßgrün
	$(Mn, Fe)SO_4 \cdot 5\,H_2O$	triklin	0—7,4	blaßrosa
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	$(Fe, Cu)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	46,84—100	blaßgrün
	$(Cu, Fe)SO_4 \cdot 5\,H_2O$	triklin	0—5,1	blau
$CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$	$(Fe, Cd)SO_4 \cdot 7\,H_2O$	monokl.	51,1—100	blaßgrün
	$(Cd, Fe)SO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	monokl.	0—0,3	farblos.

S. 747. Die Grenzen der Mischkristalle beziehen sich bei den isomorphen Reihen auf Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur aus wäßrigen Lösungen gewonnen wurden.

Zu der Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Die Gleichgewichte von (Cu, Fe)$SO_4 \cdot aq$ mit Lösungen haben neuerdings Agde und Barkholt[580]) sowie Cameron und Crockford[675]) untersucht. Die ersten finden für den Mischungsbereich der monoklinen Eisenseite: 39,2—100 Proz. $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, also eine größere Löslichkeit des Kupfersulfats in dem Eisenvitriol. Im Kupfersulfat soll sich im Gegensatz zu Retgers' Befunden gar kein Ferrosulfat lösen. Bei den Cd-Fe-Sulfat-Mischkristallen gibt Stortenbecker[267]) statt der obigen Zahlen 31,8—100 bzw. 0—0,7 an, also eine viel größere Löslichkeit des Cadmiumsulfates im Ferrosulfat. (Es handelt sich hier um das Cadmiumsulfathydrat, das gewöhnlich als $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\,H_2O$ formuliert wird).

Außer mit den hier angegebenen Verbindungen scheint das 7-Hydrat noch mit Berylliumsulfat mischbar zu sein. — Über die Bildung labiler Hydrate des $FeSO_4$ an Kristallen anderer Vitriole vgl. Lecoq de Boisbaudran[119]).

Die Dichten von (Fe, Mg)$SO_4 \cdot 7\,H_2O$-Mischkristallen sind von Retgers[183]) bestimmt worden.

Das *Monohydrat*, $FeSO_4 \cdot H_2O$, bildet mit dem Monohydrat des Kupfersulfats eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Fügt man zu einer Mischung von $CuSO_4$- und $FeSO_4$-Lösung konz. Schwefelsäure, so fallen diese als gelbrotbraune Niederschläge aus (Étard[137]), Scott[233]), Allmand[366])). Letzterer hat deren Gleichgewichte mit Lösungen eingehend untersucht. Woher die merkwürdige rote Farbe kommt, ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht rührt sie von einem Gehalt der Mischkristalle an dreiwertigem Eisen her, das stets darin gefunden wurde. Löslichkeitsgleichgewichte im System $CuSO_4$—$FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O bei 30° siehe bei Cameron und Crockford[675]).

Thermochemie des Ferrosulfats und seiner Hydrate.

Bildungswärmen:

$[Fe] + H_2SO_4 \cdot aq$	$= FeSO_4 \cdot aq + (H_2)$	+ 24,84 kcal	(Thomsen[159]))
$[Fe] + {}^1/_2\,(O_2) + (SO_3) + aq$	$= FeSO_4 \cdot aq$	+ 93,2 kcal	(„)
$[Fe] + (SO_2) + (O_2) + 7\,H_2O$	$= [FeSO_4 \cdot 7\,H_2O]$	+ 169,04 kcal	(„)
$[Fe] + [S] + 2\,(O_2) + aq$	$= FeSO_4 \cdot aq$	+ 235,6 kcal	(„)
$[Fe] + [S] + 2\,(O_2)$	$= [FeSO_4]$	+ 189,5 kcal	(Greulich[618]))

Neutralisationswärme:

$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 \cdot aq$	$= FeSO_4 \cdot aq$	+ 24,92 kcal	(Thomsen[154]))

Lösungswärme:

$[FeSO_4 \cdot 7\,H_2O] + 400\,H_2O$	$= FeSO_4 \cdot aq$	— 4,51 kcal	(Thomsen[159]))

Hydratationswärme

$[FeSO_4] + H_2O$	$= [FeSO_4 \cdot H_2O]$	+ 7,363 kcal	(de Forcrand[442]))
$[FeSO_4 \cdot H_2O] + 3\,H_2O$	$= [FeSO_4 \cdot 4\,H_2O]$	+ 5,939 kcal	(„)
$[FeSO_4 \cdot 4\,H_2O] + 3\,H_2O$	$= [FeSO_4 \cdot 7\,H_2O]$	+ 5,922 kcal	(„)
$[FeSO_4 \cdot 4\,H_2O] + 3\,H_2O$	$= [FeSO_4 \cdot 7\,H_2O]$	+ 5,73 kcal	(Cohen[270])).

Die *Schmelzwärme* des Kryohydrats $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$—H_2O beträgt 67,2 cal/g (Gröber[362])).

Löslichkeit der Ferrosulfathydrate.

Die Löslichkeit der einzelnen Hydrate und ihre Existenzgebiete sind verschiedentlich Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die älteren Bestimmungen von Tobler[74]), Mulder[107]), Guthrie[134]) und Étard[208]) haben nur noch historisches Interesse und brauchen nicht weiter berücksichtigt zu werden. Eine genaue Untersuchung hat Fränckel[330]) geliefert, die später von Agde und Barkholt[580]) in fast allen Stücken bestätigt wurde. Nachstehende Tabelle und Fig. B 11 geben die Verhältnisse wieder:

Temp.	g $FeSO_4$ in 100 g Lösung		Bodenkörper
	nach Fränckel	nach Agde u. Barkholt	
—0,685	5,18		Eis
—1,247	9,47		
—1,821	14,92		Eis + $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
0,0	15,53		$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
1,0		13,80	
9,6		17,13	
10,00	17,02		
20,10	21,00		
21,0		21,32	
25,0		23,00	
30,03	24,78*)		
34,0		26,58	
40,05	28,67		
43,0		30,00	
50,21	32,71		
52,00	33,42		
54,0		34,52	
54,03	34,25		
56,6			$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O + FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$
60,01	35,46		$FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$
65,00	35,73		instabil
70,04	35,93		
64,8			$FeSO_4 \cdot 4\,H_2O + FeSO_4 \cdot H_2O$
68,02	34,35		$FeSO_4 \cdot H_2O$
77,00	31,46		
80,0		30,33	
80,41	30,35		
85,02	28,80		
90,13	27,15		

Treadwell[497]) hat die Löslichkeit von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (g in 100 g H_2O) durch die empirische Gleichung

$$L_0 = a \cdot K^n$$

dargestellt, wobei $K = 10^{14} \times$ Ionenprodukt des Wassers bei der betreffenden Temperatur, $a = 29{,}25$ und $n = 0{,}29$ gesetzt ist.

*) Schreinemakers[377]) fand bei 30,0° : 24,87 g, also gute Bestätigung.

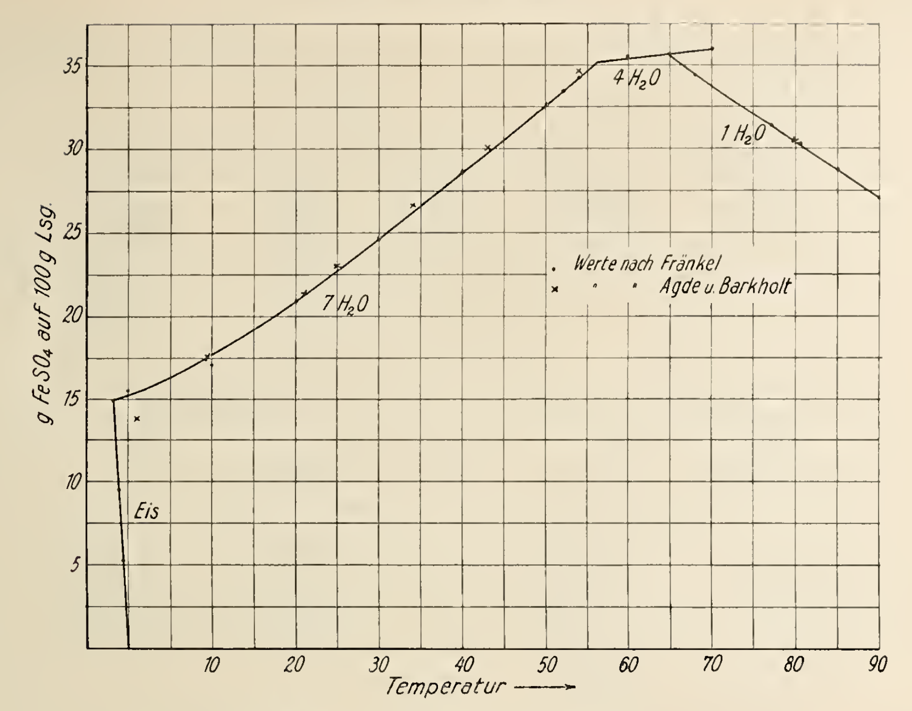


Fig. B 11. System $FeSO_4$—H_2O.

Durch Zusatz von Schwefelsäure wird sowohl die Löslichkeit der Salze vermindert, als auch der Umwandlungspunkt des Heptahydrates nach tieferen Temperaturen verschoben. Das Tetrahydrat tritt bei 25° nicht mehr auf. Wirth[421]) hat die Löslichkeit bei 25° mit steigendem Schwefelsäuregehalt gemessen, die in Fig. B 12 und der nebenstehenden Tabelle verzeichnet ist: (s. Nachtrag S. B 118).

Normalität der H_2SO_4	g Anhydr. in 100 g Lös.	Bodenk.
0	22,84	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
2,25	19,03	
6,685	13,40	
10,2	10,30	
12,46	7,26	$FeSO_4 \cdot H_2O$
15,15	4,015	
19,84	0,1522	

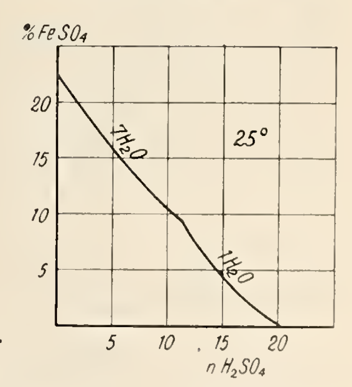


Fig. B 12. System $FeSO_4$ — H_2SO_4 — H_2O bei 25°.

34proz. Äthylalkohol löst nach Schiff[94]) 0,3 Proz. $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$.

Über die Löslichkeit von Mischkristallen der Ferrosulfathydrate s. S. B 55.

Physikalische Eigenschaften der wäßrigen Ferrosulfat-Lösungen.

Dichte. In verdünnten Lösungen ist sie von Mc Gregor[164]) und Pasea[272]), in konzentrierten von Klein[172]), Gerlach[173]) und Manchot[547]) gemessen worden. Flöttmann[630]) hat die Dichte einer 1proz. Lösung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Mc Gregor [164])

g Anhydr. in 100 g Lös.	$d^{20}/_4$
0,846	1,00669
1,362	1,01182
2,406	1,02221
2,602	1,02420

Pasea [272])

g Anhydr. in 100 g Lös.	$d^{18}/_4$
0,139	1,00000
0,171	1,00035
0,221	1,00091
0,361	1,00233
0,524	1,00388
0,692	1,00551
0,867	1,00709
0,988	1,00832

Gerlach [173])

g Anhydr. in 100 g Lös.	$d^{15}/_{15}$
2,73	1,0267
5,47	1,0537
8,20	1,0823
10,94	1,1124
13,67	1,1430
16,40	1,1738
21,87	1,2391

Klein [172])

g Anhydr. in 100 g Lös.	$d^{18}/_4$
3,42	1,0344
6,65	1,0692
12,50	1,1375
17,72	1,2018
20,46	1,2359

Manchot [547])

Mol/Liter	$d^{25}/_4$
0,72	1,1017
1,438	1,2011

Flöttmann [630])

g Anhydr. in 100 g Lös.	t	$d^{t}/_4$
1,0	15	1,0092
1,0	20	1,0082
1,0	25	1,0070

Die Dichten von gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen sind von Agde und Barkholt[580]) ermittelt worden:

Temp. der Sättigung	g Anhydr. in 100 g Lös.	d	beobachtet bei °C
1,0	13,80	1,140	15
9,6	17,11	1,178	15
21,0	21,32	1,233	21
25,0	23,00	1,255	25
34,0	26,58	1,312	34
43,0	30,06	1,363	43
54,0	34,52	1,432	54
80,0	30,33	1,367	80

Von Rakshit[558, 579]) wurde die Dichte bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen und zugleich die *Molekularkontraktion* Δv, die beim Auflösen eintritt, berechnet (s. a. Charpy[184])), wobei gesetzt wurde

$$\Delta v = \frac{M + m}{s} - \frac{m}{s_0} \text{ in ccm/Mol } FeSO_4$$

(M = Molgewicht, m = g Wasser, die ein Mol enthalten, s = spez. Gewicht der Lösung, s_0 = spez. Gewicht des Wassers).

g Anhydr. in 100 g L.	d $^{10}/_{20}$	Δv	d $^{20}/_{20}$	Δv	d $^{30}/_{20}$	Δv
0	1,0073	—	1,0000	—	0,99784	—
0,54	1,0078	+34,3	1,0060	+35,1	1,00330	+19,7
2,73	1,0298	+19,8	1,02772	+19,6	1,02375	+11,7
5,45	1,0590	+20,4	1,0562	+18,0	1,0520	+13,3
10,90	1,1188	+16,3	1,1154	+14,3	1,1111	+11,7
	d $^{40}/_{20}$	Δv	d $^{50}/_{20}$	Δv	d $^{60}/_{20}$	Δv
0	0,99489	—	0,99118	—	0,98650	—
0,54	0,9998	+ 5,3	—	—	—	—
2,73	1,02015	+ 4,5	1,0162	+ 3,8	1,0116	+ 4,3
5,45	1,04828	+10,2	1,0440	+ 8,9	1,03936	+ 8,9
10,90	1,1072	+10,1	1,1030	+ 9,7	1,0982	+ 9,4

Der ***Diffusionskoeffizient*** beträgt bei einer 2—5 %igen $FeSO_4$-Lösung gegen reines Wasser 0,338 cm^2/Tag bei Zimmertemperatur (Graham[344a]).

Die ***Oberflächenspannung*** α, hat Stocker[486]) bei 18° durch Messung schwingender Flüssigkeitsstrahlen an verschieden konzentrierten Lösungen ermittelt:

g Anhydr. in 100 g Lös.:	0	5,32	10,58	15,62
α dyn/cm:	72,52	73,57	73,93	74,75

Die ***Gefrierpunkte*** (Δ) sind mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. In den folgenden Tabellen bedeutet a = g Anhydrid auf 100 g Wasser, α den *Dissociationsgrad* in %.

Nach Kistiakowsky[186]):

a:	0,977	1,458	2,83	5,63
—Δ:	0,15	0,23	0,415	0,725

Nach Kahlenberg[277]):

a:	2,270	13,849
—Δ:	0,316	1,655

Nach Fränckel[330]):

a:	1,016	2,612	2,810	5,464	8,705	10,46	12,71	14,51	17,37
—Δ:	0,172	0,373	0,419	0,685	1,063	1,247	1,511	1,771	1,824

Nach Manchot[536]):

Mol/Lit.:	0,01	0,03	0,0642	0,100	0,1493	0,363	0,688	0,911
—Δ:	0,029	0,079	0,15	0,226	0,316	0,726	1,288	1,665
α:	56,2	42,2	24,4	22,2	14,6	8,1	1,1	—

Gefrierpunkte von Salzgemischen mit $FeSO_4$ s. Sasaki[518b]).

Die ***Siedepunkterhöhung*** (Δ) ist von Gerlach[173]) und Kahlenberg[277]) gemessen worden (a = g Anhydrid auf 100 g Wasser):

Nach Gerlach[173]):

a:	17,7	34,4	50,4	53,2
Δ:	0,5	1,0	1,5	1,6

Nach Kahlenberg[277]):

a:	3,245	9,222	15,81	28,79	35,35
Δ:	0,093	0,243	0,412	0,805	1,099

Die beiden letzten Konzentrationen von Gerlach sind weit höher als die Löslichkeit von $FeSO_4 \cdot H_2O$ bei 100°; es scheint sich demnach um übersättigte Lösungen (von 4-Hydrat?) zu handeln. Alle Werte von Gerlach und Kahlenberg liegen auf einer Kurve.

Dampfdruckerniedrigung. Tammann hat zwei Meßreihen ausgeführt:

1. Tensionsverminderung Δ in mm Hg durch a g des in 100 g Wasser gelösten wasserfreien Salzes bei 100°[174]):

a:	8,73	15,96	23,99	28,38	46,96	53,27
Δ mm Hg:	6,6	11,0	16,5	20,3	43,7	49,8

2. Tensionsverminderung Δ bei verschiedenen Temperaturen für Lösung A (22,9 g $FeSO_4$/100 g H_2O) und Lösung B (43,5 g $FeSO_4$/100 g H_2O)[165]):

Temperatur °C;	46,1	54,0	55,8	63,7	70,1	77,7	83,5	89,7	94.7	100,0
p (H_2O)	76,2	112.0	122,9	177,0	234,4	323,6	408,8	519,5	627,9	759,5
Δ mm Hg bei Lösung A:	2,5	3,3	3,8	5,0	7,6	9,1	11,7	14,5	17,7	19,4
Δ mm Hg bei Lösung B:	5,5	7,8	8,8	11,5	15,0	19,2	23,6	29,8	34,0	40,2

Ob die höchsten Konzentrationen bei den beiden Meßreihen richtig sind, muß bezweifelt werden, da sie oberhalb der stabilen Löslichkeit des Ferrosulfats in Wasser liegen (s. dort). Wahrscheinlich sind etwas kleinere Werte einzusetzen*).

Spezifische Wärme. Agde und Holtmann[593]) haben diese zwischen 25° und 45° bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt (a = g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 g Lösung, c = spez. Wärme).

a	c	a	c	a	c	a	c	a	c
1	0,999	14	0,888	27	0,833	40	0,783	53	0,740
3	0,963	16	0,878	29	0,825	42	0,777	55	0,732
5	0,945	18	0,870	31	0,817	45	0,767	57	0,727
7	0,930	21	0,856	33	0,810	47	0,760	59	0,720
9	0,915	23	0,848	35	0,802	49	0,752	61	0,715
11	0,903	25	0,840	37	0,795	51	0,745	63	0,707
13	0,893	26	0,835	39	0,787	52	0,742	65	0,702

Thomsen[123]) gibt die spezifische Wärme bei 18° für eine 4,1proz. Lösung zu 0,951 cal an.

Die spez. Wärmen von Ferrosulfat-Schwefelsäure-Wassergemischen zwischen 25° und 45° siehe bei Agde und Holtmann[593]).

Der *Brechungsindex* wäßriger Lösungen ist von Wagner[338]) mit dem Eintauchrefraktometer bei 17,5° bestimmt worden:

g $FeSO_4$ in 100 ccm Lösung	1	2	3	4
$n_D^{17,5}$	1,33511	1,33696	1,33874	1,34048
g $FeSO_4$ in 100 ccm Lösung	5	6	7	8
$n_D^{17,5}$	1,34223	1,34395	1,34565	1,34732
g $FeSO_4$ in 100 ccm Lösung	9	10	12	15
$n_D^{17,5}$	1,34899	1,35064	1,35391	1,35871
g $FeSO_4$ in 100 ccm Lösung	20			
$n_D^{17,5}$	1,36649 (extrapoliert)			

*) Die Konzentrationsangaben sind berechnet aus den Zahlen des Originals g $FeSO_4 \cdot 5H_2O$/100 g H_2O; nach einer Privatmitteilung von Tammann liegt vielleicht ein Druckfehler vor, indem die Formel $FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$ lauten soll; dann wäre die Konzentration von A: 21,0 g $FeSO_4$/100 g H_2O und von B 39,2 g · $FeSO_4$/100 g H_2O. Vielleicht ist auch die Lösung bei gewissen Temperaturen übersättigt gewesen.

Flöttmann[630]) fand für Lösungen von 1 Proz. $FeSO_4$

bei	15⁰	20⁰	25⁰
n_D	1,33528	1,33490	1,33443

Das ***Absorptionsspektrum*** einer 1-molaren Ferrosulfatlösung im sichtbaren und ultraroten Gebiet wurde von Anderson[438b]) aufgenommen; die folgende Tabelle verzeichnet seine Zahlen (A = molarer Extinktionskoeffizient, Definition s. S. B 6; c = Konzentration in Grammol pro Liter, λ = Wellenlänge) (s. auch Fig. B 1, S. B 5).

$\lambda m\mu$:	434	453	463	514	547	582
A bei c = 1.0:	0,22	0,16	0,14	0,098	0,058	0,054

$\lambda m\mu$:	653	717	746	837	968	1062	1175	1300
A bei c = 1.0:	0,106	0,22	0,25	0,70	1,54	1,62	1,39	1,14

Es tritt demnach ein Maximum der Lichtabsorption bei ca. 1000 mμ im Ultraroten auf. Das gleiche Maximum fand auch Dreisch[627g]). Die Abhängigkeit des A von der Konzentration zeigt nachstehende Tabelle von Anderson[438b]).

$\lambda m\mu$		453	529	553
A bei	c = 1,5	0,074	0,032	0,10
	c = 0,75	0,074	0,048	0,094
	c = 0,5	0,12	—	0,11

Im ultravioletten Gebiet findet von einer bestimmten Grenze ab völlige Absorption nach kürzeren Wellen statt; in stark schwefelsauren Lösungen fanden Byk und Jaffe[383c]) folgende Grenzen:

g Fe/100 ccm Lsg. =	1,12	0,56	0,224	0,027
$\lambda_{m\mu}$ =	260,0	252,6	233,6	232,8

Elektrisches Leitvermögen.

Für verdünnte Lösungen liegen Messungen von Vicentini[169]) und von Manchot[536]) vor. Erstere haben nur noch historisches Interesse. In den Tabellen bedeuten c = g-Äq./Lit., Λ_{18} das Äquivalentleitvermögen bei 18⁰, α den Dissociationsgrad (Λ_{18}: Λ_∞ mit $\Lambda_\infty = 115$).

Messungen von Manchot[536]):

c:	0,00038	0,00078	0,00158	0,0020	0,0032	0,0062	0,0125
Λ_{18}:	112,6	112,6	102,4	95	92,8	81,9	76
α:	97,6	97,6	87,0	82,6	80,7	71,0	66,1

c:	0,0200	0,0250	0,0500	0,060	0,100	0,1284	Äq./l.
Λ_{18}:	69	62,8	59	52,8	48	44,3	rez. Ohm.
α:	60,1	54,6	47,0	45,9	41,7	38,5	

In konzentrierteren Lösungen hat Klein[172]) bei zwei Temperaturen das Äquivalentleitvermögen bestimmt und daraus den Temperaturkoeffizienten berechnet:

c:	0,5	1	2	3	3,56	
Λ_{18}:	30,8	25,8	19,5	15,37	13,21	rez. Ohm.
Λ_{26}:	36,2	30,2	23,9	18,2	15,8	
$\frac{1}{\Lambda_{18}} \cdot \left(\frac{d\Lambda}{dt}\right)_{22}$:	0,0218	0,0218	0,0223	0,0231	0,0243	

Weitere Messungen von Jones und Caldwell[278]).

Die ***spezifische magnetische Massensuszeptibilität*** des festen $FeSO_4$ berechnet aus Messungen an Lösungen, beträgt nach Falkenberg[496]) im Bereich von 0,2—1,4 molarer Konzentration bei 18° $\chi = 73{,}3 \cdot 10^{-6}$, während ältere Messungen[170, 243, 257, 258, 273]) $\chi = 75—93 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur ergaben.

Die von Weiß und Frankamp[457]) ermittelten Suszeptibilitäten von Lösungen verschiedener Konz. ($\chi \cdot 10^6$ (Lsg.)) bei 15°—21° finden sich in der folgenden Tabelle, welche auch die daraus berechneten Atomsuszeptibilitäten des Eisens (χ_a) enthält; aus diesen Zahlen folgt für $FeSO_4$ (fest) $\chi \cdot 10^6 = 79{,}6 — 81$.

% $FeSO_4$	0,49	0,51	0,89	1.23	3,81	10,80	15,80	20,7
$\chi \cdot 10^6$ (Lsg.)	— 0,321	— 0,306	+ 0,001	+ 0,272	2,358	8,100	12,16	15,87
$\chi_a \cdot 10^4$	123,3	121,9	122,6	121,9	122,0	123,3	123,1	121,2

Vgl. auch Cabrera[475a, 627d]), wo die Magnetonenzahl nach Weiß zu 26 (abgerundet) angegeben wird.

Magnetische Rotationsdispersion siehe Robert, Smith, Richardson[504]).

Das ***chemische Verhalten*** von wäßrigen Ferrosulfatlösungen wird gekennzeichnet durch das Verhalten des Ferro-Ions und ist schon im allgemeinen Teil, S. B 6, abgehandelt worden.

Durch Wasserstoff wird eine Ferrosulfatlösung bei 350° und 260 Atm. zu kristallinem FeS reduziert (Ipatiew[577])).

Über Absorption von NO s. S. B 98.

Doppelsalze des Ferrosulfats*).

Die Doppelsalze des Ferrosulfats mit anderen Sulfaten, insbesondere mit denen der Alkalien, kann man allgemein erhalten, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen der Salze eindampft. Nur in einigen Fällen, wie bei Thallo- oder Aluminiumsulfat, benötigt man einen Überschuß der einen Komponente. Aschan[652]) hat sie außerdem durch Einwirkung von Fe auf Persulfate erhalten. Die Alkali-Ferro-Doppelsalze besitzen ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, können leicht in reinem Zustande gewonnen werden und sind sehr beständig, so daß sie, wie Ammonium-Ferrosulfat, das Mohrsche Salz, vorzüglich zur Titerstellung von Permanganatlösungen geeignet sind.

Die Doppelsalze einwertiger Metalle mit Ferrosulfat, die mit 6 Mol Wasser kristallisieren, sind einander isomorph und gehören der allgemeinen Reihe der „Schönite"

$$Me^I_2Me^{II}(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$$

an, wobei Me^I = K, Rb, Cs, NH_4 und Tl, Me^{II} = Fe, Zn, Mn, Cd, Mg und andere sein können. Der Schwefel kann außerdem durch Selen ersetzt werden. Alle diese Doppelsulfate und -selenate bilden lückenlose Mischkristallreihen miteinander. Die in der Literatur aus dem vorigen Jahrhundert angegebenen „Tripelsalze" sind daher als isomorphe Gemische zu betrachten. Über die Löslichkeit derartiger Mischkristalle vgl. Ostersetzerowa[599a]) und Haber-Chuwisowa[599b]).

In der nachstehenden Tabelle sind die wichtigsten kristallographischen und optischen Daten der Doppelsalze des Ferrosulfats zusammengestellt. Zugleich werden der besseren Übersicht halber die entsprechenden Daten der Selenate mitangeführt.

*) Ammine s. Seite B 90.

Kristallform aller Salze: monoklin prismatisch

Salz	$d^{20}/_4$	a : b : c	β	n_α	n_β	n_γ
$K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	2,177	0,7377 : 1 : 0,5020	104° 32′	1,4759	1,4821	1,4969
$Rb_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	2,516	0,7377 : 1 : 0,5004	105° 44′	1,4815	1,4874	1,4977
$Cs_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	2,791	0,7261 : 1 : 0,4953	106° 52′	1,5003	1,5035	1,5094
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	1,864	0,7466 : 1 : 0,4950	106° 48′	1,4870	1,4915	1,4989
$Tl_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	3,650	0,7427 : 1 : 0,4999	106° 16′	1,5929	1,6093	1,6162
$K_2Fe(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	2,494	0,7490 : 1 : 0,5044	103° 50′	1,5095	1,5182	1,5345
$Rb_2Fe(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	2,800	0,7424 : 1 : 0,5000	104° 57′	1,5133	1,5200	1,5328
$Cs_2Fe(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	3,048	0,7308 : 1 : 0,4979	106° 2′	1,5306	1,5352	1,5414
$(NH_4)_2Fe(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	2,191	0,7433 : 1 : 0,5019	106° 9′	1,5216	1,5280	1,5381
$Tl_2Fe(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	3,940	0,7445 : 1 : 0,5011	105° 27′	1,6352	1,6514	1,6589

Zu der Tabelle ist noch zu bemerken, daß a : b : c das Achsenverhältnis und β der Achsenwinkel der Kristalle, n_α, n_β, n_γ die Brechungsindices in den drei optischen Hauptachsen für die gelbe D-Linie bedeuten. Die Daten sind den Arbeiten Tuttons entnommen [202, 232, 239, 420, 472, 517, 650]). Ältere Messungen siehe bei Werther[109]), Murmann und Rotter[87a]), Topsoe und Christiansen[131]).

Ferro-Hydro-sulfate, saure Ferrosulfate.

System $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O. (S. auch Nachtrag S. B 118).

In der Literatur sind eine Anzahl von wasserhaltigen Doppelverbindungen des Ferrosulfats mit Schwefelsäure beschrieben worden, die entstehen, wenn man Ferrosulfatlösung mit konz. Schwefelsäure mischt (Jerimin[178])). Auch das *Ferropyrosulfat* soll man auf diese Weise erhalten (Bolas[129])). Die Untersuchung von Kenrik[348]) hat durch Löslichkeitsbestimmungen im System $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O bei 25° über die möglichen Verbindungen Klarheit geschaffen. Wie aus der Fig. B 13 ersichtlich ist, kommen außer den einfachen Ferrosulfaten, die sich aus verdünnter Säure abscheiden, nur folgende saure Sulfate vor:

$2\,FeSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ (?), Zusammensetzung nicht ganz sicher; dünne hexagonale Tafeln, leicht oxydabel, beständig unter Lösungen von $H_2SO_4 \cdot 0{,}637\,H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot 1{,}186\,H_2O$.

$FeSO_4 \cdot H_2SO_4$, unregelmäßige Gruppen von zarten Kristallen, beständig unter Lösungen von $H_2SO_4 \cdot 0{,}505\,H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot 0{,}342\,H_2O$.

$FeSO_4 \cdot 3\,H_2SO_4$, feine Nadeln, beständig unter Lösungen von $H_2SO_4 \cdot 0{,}342\,H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot 0{,}122\,H_2O$.

Alle Salze sind an Luft sehr unbeständig, ziehen begierig Wasser an und zerfallen in $FeSO_4 \cdot H_2O$ und schwefelsaure Lösung.

In der Fig. B 13 bedeutet der Punkt a die Löslichkeit von Ferrosulfat in reinem Wasser bei 25°. Setzt man zu einer solchen Lösung Schwefelsäure, so ist zunächst das 7-Hydrat als fester Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewicht (Linie ab). Bei b tritt das 1-Hydrat als stabiler Bodenkörper auf, dessen Löslichkeit mit wachsendem Gehalt an Schwefelsäure in der flüssigen Phase stark abnimmt (Linie bc, s. auch Fig. B 12, S. B 57). Von c ab bilden sich die sauren Sulfate, und zwar zunächst das $2\,FeSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, dessen Löslichkeitslinie cd ist, dann $FeSO_4 \cdot H_2SO_4$ auf de und schließlich $FeSO_4 \cdot 3\,H_2SO_4$ auf ef. Die Löslichkeit

dieser sauren Salze ist sehr gering, sie wird unter konz. Schwefelsäure fast Null (Punkt f). — Löslichkeitsbestimmungen in konz. H_2SO_4 s. auch Kendall, Davidson[500c]).

Das System $FeSO_4$—Li_2SO_4—H_2O.

Ein Doppelsalz von Ferrosulfat mit Lithiumsulfat konnten weder Rammelsberg[63]) noch Schreinemakers[377]) auffinden. Dieser hat die Löslichkeiten der Gemische $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ bei 30° untersucht und dabei die

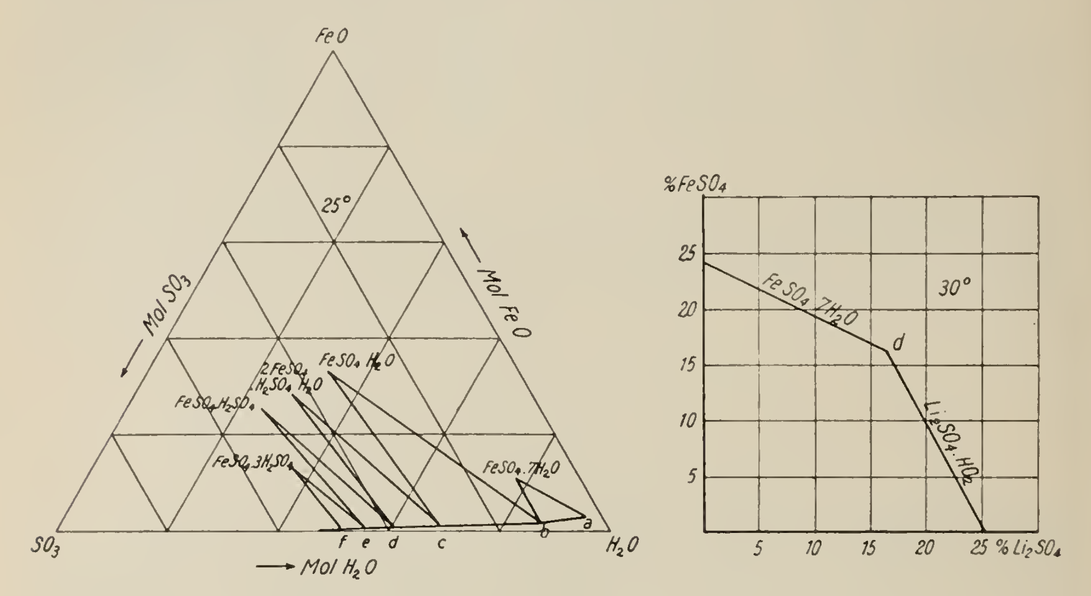


Fig. B 13. System $FeSO_4$ — H_2SO_4 — H_2O bei 25°.

Fig. B 14. System $FeSO_4$ — Li_2SO_4 — H_2O bei 30°.

einfachen Verhältnisse der Fig. B 14 festgestellt. Im Punkt d, in dem beide Salze als Bodenkörper vorliegen, sind 16,1 Proz. $FeSO_4$ und 16,5 Proz. Li_2SO_4 in der wäßrigen Lösung vorhanden.

Auch die Lösungsgleichgewichte im quaternären System $FeSO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—Li_2SO_4—H_2O hat Schreinemakers[377]) untersucht; ein Tripelsalz tritt nicht auf.

Ferro-Natriumsulfate; System $FeSO_4$—Na_2SO_4—H_2O.

Folgende Doppelsalze sind beschrieben worden:

$Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ erhielt Marignac[78]) aus der Lösung der Komponenten oberhalb 35° als monokline Tafeln. Das fast weiße Doppelsalz ist luftbeständig.

$Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2\,H_2O$ stellte Benrath[673]) aus einer Lösung von etwa 1 Teil $FeSO_4$ auf 3 Teile Na_2SO_4 bei 97° dar.

$3\,Na_2SO_4 \cdot FeSO_4$ kristallisiert aus einer Lösung, die etwa 1 Teil $FeSO_4$ auf 5 Teile Na_2SO_4 enthält, bei 97° aus (Benrath[673])).

Die *Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse* im System Na_2SO_4—$FeSO_4$—H_2O wurden zwischen 0° und 40° von Koppel[319]) genau untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle und in den Figuren B 15 und B 16.

System $FeSO_4$—Na_2SO_4—H_2O zwischen 0 und 40° nach Koppel.

Temp.	g Anhydr. in 100 g Lösung		Mole in 100 Mol H_2O		Bodenkörper (Fig. B 16).
	$FeSO_4$	Na_2SO_4	$FeSO_4$	Na_2SO_4	
0	14,66	5,01	2,16	0,791	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
15,5	17,76	11,32	2,97	2,02	(Linie FG und F′G′)
18,8	18,13	13,80	3,16	2,57	Dopp.-S. + $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
21,8	16,57	15,32	2,88	2,85	
24,92	16,21	15,13	2,80	2,79	$Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (= Dopp.-S.)
34,9	16,41	14,98	2,83	2,77	(Linie IM und I′M′)
40	16,37	15,42	2,84	2,87	
23	19,58	12,50	3,42	2,33	
27	20,97	11,30	3,67	2,11	Dopp.-S. + $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
35	23,85	9,26	4,23	1,76	(Linie GH und G′H′)
40	26,32	7,85	4,74	1,51	
23	13,83	18,04	2,41	3,36	Dopp.-S. + $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
28	7,66	24,41	1,34	4,56	(Linie GK und G′K′)
35	4,04	30,49	0,731	5,90	Dopp.-S. + Na_2SO_4
40	4,10	30,62	0,743	5,96	(Linie KL und K′L′)

Die Fig. B 15 zeigt die Projektion des Temperatur-Konzentrationsdiagramms auf die Konzentrationsebene, die einen schnellen Überblick über die Verhältnisse gewährt; die Fig. B 16 stellt die Projektionen auf die Temperatur-Konzentrationsebenen der beiden Zweistoffsysteme dar, wobei die gestrichelten Kurven die

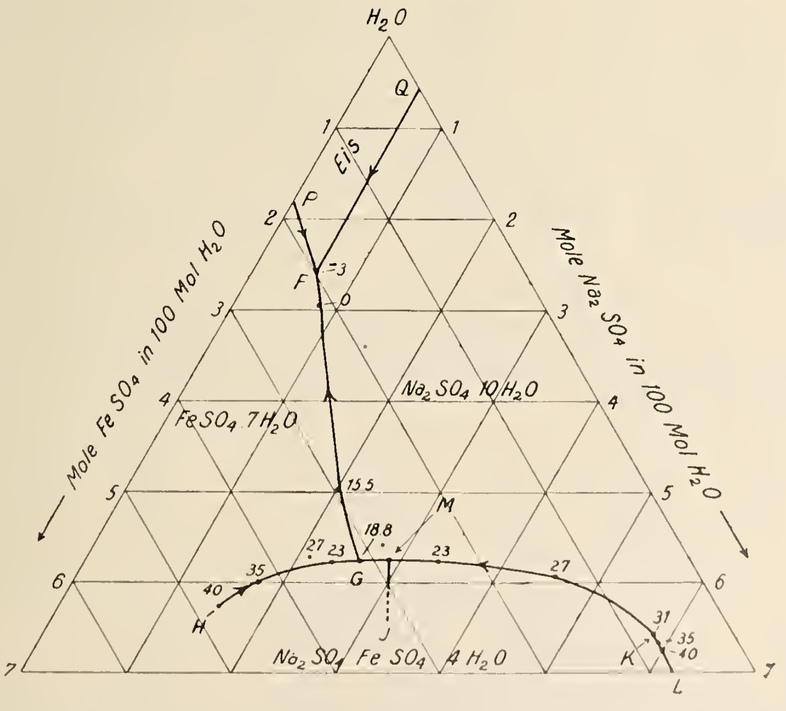


Fig. B 15. System $FeSO_4$ — Na_2SO_4 — H_2O (Projektion auf Konzentrationsebene).

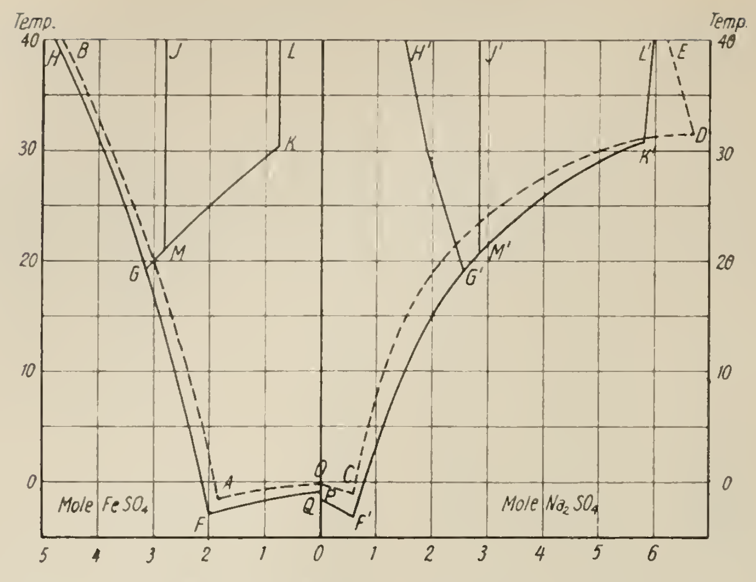


Fig. B 16. System $FeSO_4$ — Na_2SO_4 — H_2O (Projektion auf die Temperatur-Konzentrationsebene der beiden Zweistoffsysteme).

Löslichkeiten der reinen Komponenten in Wasser, die ausgezogenen die Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern bedeuten. (Die Buchstaben mit und ohne Indices entsprechen einander.) Es sind mit Lösung im Gleichgewicht:

auf PF	Eis + $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
auf QF'	Eis + $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
auf FG (F'G')	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
auf GH (G'H')	$Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O + FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
auf GMK (G'M'K')	$Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O + Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
auf KL (K'L')	$Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O + Na_2SO_4 \cdot$

IM (I'M') ist die Löslichkeitslinie des Doppelsalzes in Wasser, wenn das Verhältnis in der Lösung dem des Doppelsalzes entspricht.

Aus den Figuren und der Tabelle ergibt sich, daß das Doppelsalz unter 18,8° nicht mehr stabil ist, sondern in seine Komponenten gespalten wird (Punkt G).

Löslichkeitsisotherme von 97° im System Fe_2SO_4—Na_2SO_4—H_2O nach Benrath[673])
$D_2 = FeSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$; $D_3 = FeSO_4 \cdot 3\,Na_2SO_4$.

g Na_2SO_4 i. 100 g Lsg.	g $FeSO_4$ i. 100 g Lsg.	Bodenkörper	g Na_2SO_4 i. 100 g Lsg.	g $FeSO_4$ i. 100 g Lsg.	Bodenkörper
30,5	—	Na_2SO_4	23,3	6,7	D_2
29,1	1,5		22,9	7,3	
			19,7	10,3	
28,1	2,4	$Na_2SO_4 + D_3$			
			19,2	11,2	$D_2 + FeSO_4 \cdot H_2O$
28,8	2,3	D_3			
27,2	3,9		16,6	10,5	$FeSO_4 \cdot H_2O$
26,0	4,9		14,2	11,5	
			5,7	16,1	
24,9	6,5	$D_3 + D_2$	1,9	18,5	
			—	19,6	

Es liegt hier also das heterogene Gleichgewicht $Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ + Lösung $\rightleftarrows Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O + FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ vor. Dilatometrisch wurde dieser Punkt von Koppel zu 18,5° gefunden.

Benrath[673]) hat eine *Löslichkeitsisotherme* des Systems Na_2SO_4–$FeSO_4$–H_2O bei 97° aufgenommen, wobei zur Vermeidung der Bildung basischer Salze als Lösungsmittel 5%ige Schwefelsäure benutzt wurde. Seine Zahlen sind in der vorhergehenden Tabelle wiedergegeben und in Fig. B 17 graphisch dargestellt.

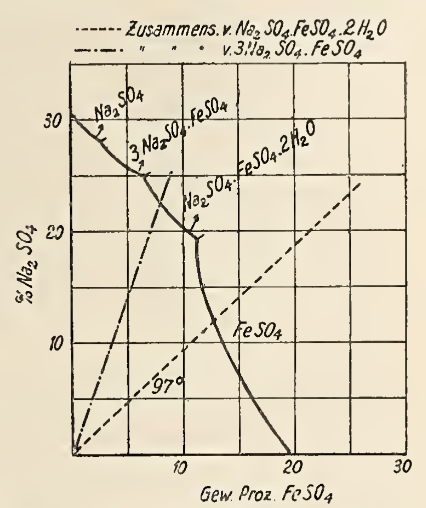


Fig. B 17. System $FeSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ bei 97°. (Isotherme).

Aus diesen Zahlen und Fig. B 17 sieht man, daß das von 18° bis mindestens 40° stabile $FeSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ bei 97° durch $Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2\,H_2O$ ersetzt wird, dessen Existenzgebiet aber so verschoben ist, daß es aus Lösungen äquimolekularer Mengen Na_2SO_4 und $FeSO_4$ erst nach Abscheidung von $FeSO_4 \cdot H_2O$ auskristallisiert, sich in reinem Wasser also unter Zersetzung löst. Auch das bei niederen Temperaturen nicht auftretende $3\,Na_2SO_4 \cdot FeSO_4$ kristallisiert bei 97° erst bei Überschuß von Na_2SO_4 aus (s. Figur.).

Ferro-Kaliumsulfat.

Es sind drei Hydrate bekannt:

$FeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ kristallisiert aus äquivalenten Mischungen der beiden Komponenten oberhalb 87° in farblosen, triklinen Kristallen aus (Marignac[78])). Das spez. Gewicht ist d = 2,683 (Wyrouboff[191])). Löslichkeit s. unten.

$FeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ erhält man ebenso, wenn man die Kristallisation bei etwa 60° vornimmt, in schwach grünlich gefärbten Kristallen[259]).

$FeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ entsteht beim Eindunsten der äquivalenten Mischungen von beiden Komponenten unterhalb 30° in monoklinen, bläulich gefärbten Kristallen (Marignac[78]), Sénarmont[79]), Brewster[8a])). Seine *Dichte, kristallographischen und optischen Eigenschaften* siehe S. B 63. Die magnetischen Eigenschaften wurden von Rabi[608]) untersucht.

Den *Wasserdampfdruck* beim Übergang des 6-Hydrates in das 4-Hydrat haben Caven und Ferguson[532]) bestimmt. Er ist in der folgenden Tabelle aufgezeichnet:

Temp.:	25,1	26,6	39,0	50,7	55,7	66,6	71,5	°C
$p_{gem.}$:	21,0	23,6	48,3	89,1	113,3	186,8	228,9	mm
$p_{ber.}$:	21,7	23,8	48,6	88,9	113,5	186,6	229,6	mm

Die Berechnung der Drucke ($p_{ber.}$) erfolgte nach der Gleichung

$$\log p = 6{,}768 - \frac{866{,}5}{T} - \frac{224{,}40}{T^2}.$$

Aus der Dampfdruckkurve berechnet sich die Wärmetönung beim Übergang des 6- in das 4-Hydrat zu 10,4 kcal pro Mol H_2O.

Die *Löslichkeit* und die *Existenzgebiete* der drei Hydrate ersieht man aus der Tabelle und dem Diagramm B 18, das von Küster und Thiel[259]) aufgenommen wurde und ältere Löslichkeitsbestimmungen von Tobler[74]) berichtigte.

Temp.	g Anhydr. auf 100 ccm Lösung	Bodenk.	Temp.	g Anhydr. auf 100 ccm Lösung	Bodenk.
0,5	20,2		80	44,5	4-Hydr.
17,2	27,7	6-Hydr.	90	48,3	(Instabil)
40,1	40,4	(Instabil)	80	46,6	(Instabil)
40,1	35,7	4-Hydr.	90	47,1	2-Hydr.
60	39,3		95	45,2	

Aus der Figur sind folgende Umwandlungstemperaturen abzulesen:

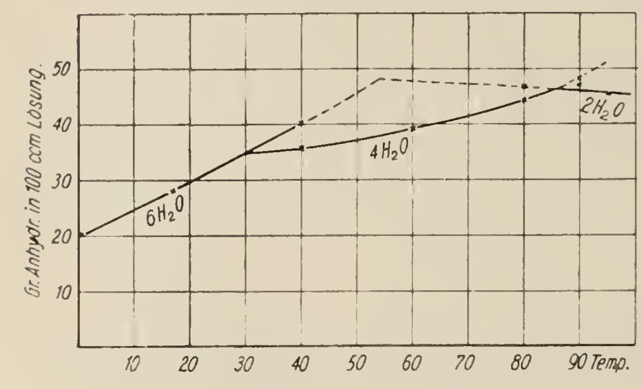


Fig. B 18. System $FeSO_4 \cdot K_2SO_4 - H_2O$.

6-Hydrat ⇄ 4-Hydrat etwa 30°
4-Hydrat ⇄ 2-Hydrat etwa 87°
6-Hydrat ⇄ 2-Hydrat etwa 54° (instabil).

Über die Löslichkeit der Mischkristalle $K_2(Fe, Zn)(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ vgl. Haber-Chuwisowa[599b]).

Die *Lösungswärme* des 6-Hydrates in Wasser beträgt —10,7 kcal (Berthelot[246a])).

Aus der Bestimmung der *Leitfähigkeit* hat Klein[172]) es wahrscheinlich gemacht, daß in Lösung das Doppelsalz nicht völlig in seine Komponenten zerfallen ist, daß also geringe Komplexbildung vorliegt. Während nämlich sich die Leitfähigkeit von Lösungen zweier Salze ungefähr additiv aus denen der Einzelbestimmungen errechnen lassen, weicht bei dem System K_2SO_4—$FeSO_4$ der gefundene Wert in 0,125- und 0,25-molarer Lösung ziemlich vom berechneten ab.

Ferro-Rubidiumsulfat, $Rb_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$, kann aus den Komponenten beim Vermischen äquivalenter Lösungen leicht gewonnen werden. Spez. Gewicht, Kristallform und Brechungsindex s. S. B 63. In 100 g Wasser sollen sich bei 25° 24,5 g Anhydrid lösen (Locke[290])).

Ferro-Cäsiumsulfat, $Cs_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$, ebenso wie das Rubidiumsalz darstellbar. Spez. Gewicht, kristallographische und optische Eigenschaften s. S. B 63. Die Löslichkeit in 100 g Wasser soll nach Locke[290]) bei 25° 101,1 g Anhydrid betragen.

Ferro-Ammoniumsulfat (Mohrsches Salz).

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ kristallisiert aus den molekularen Mischungen der Komponenten in wasserhellen, sehr harten Kristallen aus. Das Salz wird zur Titerstellung von Permanganatlösungen benutzt; eine genaue Vorschrift zur Reindarstellung hat Mohr[122]) gegeben. Danach wird am besten heißgesättigte, schwach schwefelsaure Ferrosulfatlösung mit der berechneten Menge heißgesättigter Ammonsulfatlösung versetzt, filtriert und das Doppelsalz mit verdünntem

Alkohol unter Umrühren gefällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol wird es bei gewöhnlicher Temperatur in staubfreier Luft getrocknet.

Spez. Gewicht, kristallographische und optische Eigenschaften sind schon in der Tabelle der Doppelsalze angegeben (s. S. B 63).

Magnetische Suszeptibilität. Die auf die Volumeneinheit bezogenen $\varkappa$-Werte hat Finke[376]) nach drei Achsenrichtungen bestimmt; er fand $\varkappa_1 \cdot 10^6 = 85,4$, $\varkappa_2 \cdot 10^6 = 75,7$, $\varkappa_3 \cdot 10^6 = 74,9$; ihr Mittel $\varkappa \cdot 10^6 = 78,7$ ergibt (bei $d = 1,85$) $\chi \cdot 10^6 = 42,4$[548a]).

Für ein größeres Temperaturgebiet hat Jackson [548a]) die folgenden Zahlen gefunden, die mit Werten von K.-Onnes und Oosterhuis (unveröff., bei[548a]) mitgeteilt) gut übereinstimmen (χ ist bezogen auf $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$):

T abs. =	14,5	16,7	20,3	77,1	290,3
$\chi \cdot 10^6$ =	547,0	488,1	413,1	121,6	32,57

Vgl. auch Cabrera[627d]) und Weiß und Foëx[655]), sowie die Berechnungen von χ aus Messungen an Lösungen (S. B 71).

Bei 100° entweicht H_2O, bei 170° auch NH_3 und die Oxydation beginnt; bei 290° entsteht $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$, das bei 420—490° $(NH_4)_2SO_4$ verliert; oberhalb 650° entsteht Oxyd (Shibata, Tukushima[651])).

Für die *Löslichkeit* hat H. J. Meyer (Privatmitteilung) die folgenden Werte gefunden:

Temp. ° C	0	10	20	30	40	50	60	70	80
g Anhydr. in 100 g Lös.	15,1	18,1	21,2	24,5	27,8	31,3	34,8	38,5	42,2

Hiermit stimmt die Zahl von Schreinemakers[377]), 24,58 g bei 30°, sehr gut überein, während die älteren Messungen von Tobler[74]) weit niedriger liegen (vgl. auch Locke[290])).

Die *Lösungswärme* von $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ beträgt —9,8 kcal (Berthelot[246a])).

Das **System $FeSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O** wurde von Schreinemakers[377]) bei 30° untersucht. Die Ergebnisse sind in der Fig. B 19 und der folgenden Tabelle dargestellt. Daraus ist zu ersehen, daß das Doppelsalz ein sehr breites Existenzgebiet besitzt.

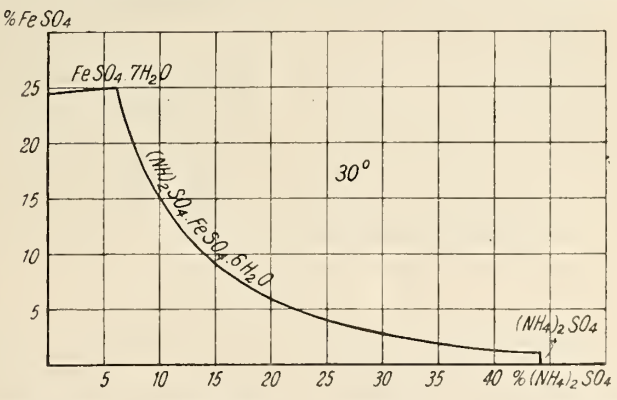


Fig. B 19. System $FeSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O bei 30°

Isotherme $FeSO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O bei 30°.

Bodenkörper	$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$		$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + Doppels.	$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$			
Proz. $FeSO_4$	24,90	25,24	25,22	23,59	17,64	13,13	7,95
Proz. $(NH_4)_2SO_4$	0	5,24	5,93	6,44	8,90	11,45	16,29

Bodenkörper	$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$		Doppelsalz + $(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
Proz. $FeSO_4$	5,70	1,72	0,79	0
Proz. $(NH_4)_2SO_4$	19,64	34,24	43,86	44,27

Auch das **quaternäre System $FeSO_4$—Li_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O** hat Schreinemakers[377]) aufgenommen.

Über die Löslichkeit der Mischkristalle $(NH_4)_2(Fe, Zn)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $(NH_4)_2(Fe, Cu)(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ vgl. [599a, 599b]).

Eigenschaften der Ferro-Ammoniumsulfatlösungen.

Die *Dichte* wäßriger Lösungen hat Schiff[83]) bestimmt (s. auch Traube[218])):

g Anhydr. in 100 g Lösung	4,25	6,37	8,30	12,75	19,13
$d^{16,5}/_4$	1,0351	1,0529	1,0711	1,1083	1,1666

Außerdem liegen Messungen von Rakshit[558]) vor:

g Anhydr. in 100 g Lösung	0,716	3,52	6,86	18,67
$d^{20}/_{20}$	1,0057	1,02855	1,0564	1,1617

Die *Gefrierpunktserniedrigung*, Δ, ist nach Kistiakowsky[186]):

g Anhydr. in 100 g Wasser	0,852	1,798	3,667	7,136
Δ	0,23	0,44	0,792	1,375

Die Gefrierpunktserniedrigung läßt sich additiv aus denen der Komponenten berechnen. Kistiakowsky kommt deshalb zu dem Schluß, daß das Doppelsalz in Lösung vollständig in seine Bestandteile zerfallen ist. Zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt Rouyer[594]) durch ebullioskopische Messungen. Er findet, daß die Siedepunktserhöhung bei Mischungen von Ferrosulfat und Ammoniumsulfat stets kleiner ist, als sich aus der Additivität berechnet. Löst man beide Salze in verschiedenen Verhältnissen so in Wasser, daß stets zusammen 2,5 Mole vorhanden sind, so ergeben sich folgende Unterschiede Δ von der Additivität:

Verh. $(NH_4)_2SO_4$:$FeSO_4$	1 : 9	2 : 8	3 : 7	4 : 5	5 : 5	6 : 4	7 : 3	8 : 2	9 : 1
Δ in °C	0,081	0,157	0,207	0,236	0,251	0,246	0,195	0,137	0,071

Ebenso glaubt Klein[172]) auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen zu der Folgerung berechtigt zu sein, daß auch in Lösung Doppelsalz zum Teil vorhanden ist, da hier, wie beim Kalium-Ferrosulfat, das Leitvermögen sich nicht aus dem der Komponenten additiv berechnen läßt. Die Abweichung ersieht man aus der folgenden Tabelle (aus Kleins Zahlen neu berechnet):

Mol/Lit.	0,25	0,5	0,75
Mol. Leitverm. μ_{18}	178,1	144,2	124,0
$\mu_{add.}$ ber.	212,9	187,4	168,4
Abweichung	16,3	23	26 Proz.

Ähnliches finden auch Jones und Caldwell[278]), wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht:

Mol/Lit.	0,0005	0,005	0,05	0,5
Mol. Leitverm. μ_{25}	466,5	361,8	261,9	156,6
Additiv ber. μ_{25}	508,6	420,7	303,9	205,5

Magnetische Suszeptibilität. Für Lösungen verschiedenen Gehaltes bei 15 bis 21° fanden Weiß und Frankamp[457]) die folgenden Werte für χ, aus denen die Atomsuszeptibilität χ_a des Eisens berechnet wurde.

$\%\,Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$:	0,25	0,49	1,52	1,97	2,98	4,47	6,02	10,71	17,45
$\chi \cdot 10^6$ (Lsg.):	−0,609	−0,512	−0,057	+0,135	+0,563	1,204	1,877	3,880	6,890
$\chi_a \cdot 10^4$:	121,5	120,6	123,1	122,3	121,2	121,6	122,0	121,5	123,3

Aus dem Mittel der letzten Zahlen erhält man für wasserfreies Salz $\chi \cdot 10^6 = 42{,}8$. für Hydrat $\chi \cdot 10^6 = 31{,}0$ (ohne Korrekturen). Foex[495]) hat an einer Lösung mit 5.82 g Fe/100 g zwischen 18° und 120° die folgenden χ-Werte ermittelt, die für 1 g Fe gelten:

$T_{abs.}$:	291,1	307,2	328,2	349,7	369,8	380,2	396,0
$\chi \cdot 10^6$ (Fe):	219,3	208,1	195,4	183,7	174,1	168,7	162,7

Sie stimmen für Zimmertemperatur mit den obigen Messungen überein und liefern für Anhydrid $\chi \cdot 10^6\,(18^0) = 41{,}6$; ältere Messungen an Lösungen von Quincke[170]) und Liebknecht und Wills[273]) hatten für das Anhydrid $\chi \cdot 10^6 = 44 - 45$ geliefert.

Die Magnetonenzahl ist nach Weiß und Frankamp[457]) im Mittel 26,5.

Ferro-Thallosufat, $FeSO_4 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ wurde zuerst von Werther[109]), dann von Willm[111]) beschrieben; die Kristallmessungen Tuttons[659]) sind schon auf S. B 63 mitgeteilt. Das Doppelsalz entsteht aus den Mischungen der einzelnen Komponenten nur, wenn ein großer Überschuß (5fach) von Ferrosulfat zugegen ist. Das geht auch aus den Untersuchungen von Benrath[582]) (s. a. Hamacher[565])) hervor, der das **System Tl_2SO_4—$FeSO_4$—H_2O** bei 30° untersucht hat. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle und in Fig. B 20, in der als Ordinatenmaßstab der zehnfache des Abszissenmaßstabes gewählt ist und die gestrichelte Linie der Zusammensetzung des Doppelsalzes entspricht.

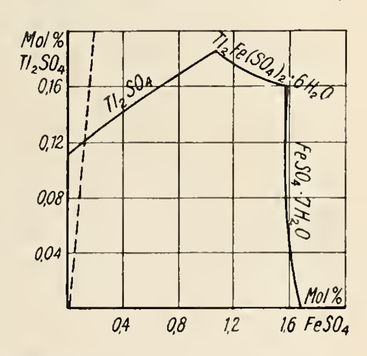


Fig. B 20. System $FeSO_4$ — Tl_2SO_4 — H_2O bei 30°.

Temp. = 30°	Bodenkörper Tl_2SO_4						
Mol % Tl_2SO_4	0,112	0,119	0,139	0,158	0,173	0,180	0,185
Mol % $FeSO_4$	—	0,099	0,378	0,643	0,868	1,052	1,155

	Bodenkörper $Tl_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$					Bodenk. $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$		
Mol % Tl_2SO_4	0,185	0,178	0,169	0,170	0,162	0,128	0,041	—
Mol % $FeSO_4$	1,221	1,255	1,287	1,350	1,567	1,60	1,58	1,67

Das Salz bildet hellgrüne, trübe Kristalle und löst sich bis 0° abwärts nur unter Zerfall in Wasser (Weiland[563])).

Ferro-Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot FeSO_4 \cdot 24\,H_2O$ kommt natürlich als Halotrichit oder Federalaun vor. Es kristallisiert aus Lösungen, die einen geringen Überschuß von Aluminiumsulfat enthalten. Sein Existenzgebiet ist bei 25° sowohl von Wirth[421]) als auch von Occleshaw[559]) untersucht worden und nach des letzten Angaben in der Fig. B 21 dargestellt. Es bedeuten in dem Dreiecksdiagramm a b die Löslichkeitslinie des Aluminiumsulfats, b c die des Federalauns und c d die von Ferrosulfat. Im Punkt b, in dem Aluminiumsulfat und Doppelsalz neben-

einander beständig sind, enthält die wäßrige Lösung 25,41 g $Al_2(SO_4)_3$ und 4,13 g $FeSO_4$ in 100 g Lösung, im Punkt c, in dem das Doppelsalz und Ferrosulfat als stabile Bodenkörper auftreten, sind entsprechend 20,16 g $Al_2(SO_4)_3$ und 10,17 g $FeSO_4$ vorhanden.

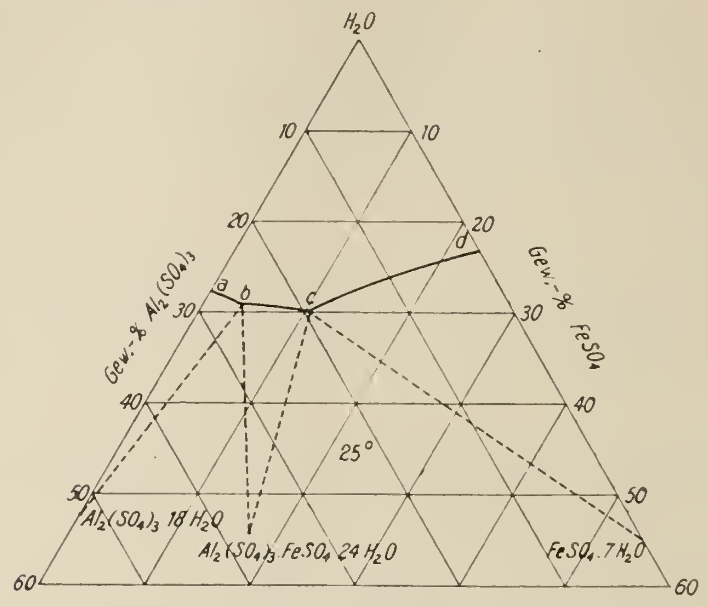


Fig. B 21. System $FeSO_4$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O bei 25°.

Ferro-Hydraziniumsulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot FeSO_4$, entsteht als feiner, fast weißer, kristallinischer Niederschlag, wenn man konzentrierte Lösungen der Komponenten zusammenbringt. Es ähnelt in seinem Verhalten dem Mohrschen Salze (Curtius und Schrader[210]), enthält aber kein Kristallwasser.

Ferro-Aethylendiammoniumsulfat, $Fe(H_3N \cdot C_2H_4 \cdot NH_3)(SO_4)_2$, wurde von Großmann und Schück[325]) in hellgrünen, tafelförmigen, triklinen Kristallen dargestellt.

Ferro-Triäthylsulfoniumsulfat, $[(C_2H_5)_3S]_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 10\,H_2O$, erhält man aus den Komponenten, wenn diese im Verhältnis 2 : 1 vermischt werden, in weißen Nadeln (Ray[605a])).

Ferroselenit entsteht beim Zusammentreffen von $Fe^{\cdot\cdot}$- und SeO_3''-Ionen als weißer Niederschlag, der sich leicht oxydiert. Durch Behandeln des neutralen Salzes mit wäßriger seleniger Säure soll sich ein saures Salz bilden (Berzelius[35])).

Ferroselenat, $FeSeO_4$ ist in Form zweier Hydrate bekannt. Wohlwill[89]) hat beide durch Auflösen von Eisen in Selensäure bei Ausschluß von Luft dargestellt; s. auch Manchot, Linckh[537]). Nach Tutton[472, 650]) geht diese Reaktion unter Abscheidung von rotem Selen vor sich:

$$3\,Fe + 4\,H_2SeO_4 = 3\,FeSeO_4 + Se + 4\,H_2O.$$

Das Selen bedeckt dabei das Eisen und hindert stark den Fortgang der Reaktion. Besser gelingt die Darstellung von Selenat durch Einwirkung von Selensäure auf FeS oder $FeCO_3$; bei Anwendung von FeS entstehen nebenbei durch Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und Selensäure Selen und Schwefel.

$FeSeO_4 \cdot 7\,H_2O$ scheidet sich in der Kälte, wenig über 0°, in hellgrünen, monoklinen Kristallen aus. Es ist isomorph mit $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und bildet dementsprechend mit den anderen Vitriolen Mischkristalle.

$FeSeO_4 \cdot 5\,H_2O$ kristallisiert aus den Ferroselenatlösungen bei höheren Temperaturen triklin aus und bildet sich aus dem 7-Hydrat beim schwachen Erwärmen.

Doppelsalze des Ferroselenats. Von Tutton[472, 517, 650]) sind Doppelsalze mit Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Thallium- und Ammoniumselenat aus Lösungen der molekularen Gemische der entsprechenden Salze erhalten worden. Zusammensetzung und Eigenschaften sind schon bei den Doppelsulfaten, mit denen sie isomorph sind, auf S. B 63 angegeben.

Alle Doppelsalze sind hellgrün. Das Kaliumsalz, $K_2SeO_4 \cdot FeSeO_4 \cdot 6\,H_2O$, geht leicht in der Wärme in das 2-Hydrat, $K_2SeO_4 \cdot FeSeO_4 \cdot 2\,H_2O$, über.

Ferrotellurit soll als gelbgrauer Niederschlag aus $Fe^{\cdot\cdot}$- und TeO_3''-Ionen entstehen (Berzelius[35])).

Ferrotellurat bildet sich als weißer Niederschlag, wenn $Fe^{\cdot\cdot}$- und TeO_4''-Ionen zusammentreffen; er zersetzt sich schnell (Berzelius[35])).

Ferronitrit ist in fester Form nicht bekannt; beim Zusammentreffen von $Fe^{\cdot\cdot}$- und NO_2'-Ionen soll es sich vorübergehend bilden [167, 499]), aber schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell wieder unter NO-entwicklung zerfallen, wie auch aus der bekannten Darstellung von NO aus $Fe^{\cdot\cdot}$ und NO_2' hervorgeht (Thiele[181])). Dagegen sind mehrere Tripelnitrite von Przibylla[234]) durch Vermischen einer neutralen Lösung eines Nitrits mit den Sulfaten oder Chloriden des Eisens und anderer Metalle beim Einhalten bestimmter Bedingungen in Form sehr wenig löslicher, schön gefärbter, aber durch Wasser zersetzlicher Verbindungen hergestellt worden:

Kalium-Blei-Ferronitrit, $2\,KNO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot Fe(NO_2)_2$ gelbrot;
Kalium-Barium-Ferronitrit, $2\,KNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2 \cdot Fe(NO_2)_2$ hochgelb;
Kalium-Calcium-Ferronitrit, $2\,KNO_2 \cdot Ca(NO_2)_2 \cdot Fe(NO_2)_2$ hochgelb;
Kalium-Strontium-Ferronitrit, $2\,KNO_2 \cdot Sr(NO_2)_2 \cdot Fe(NO_2)_2$ rotgelb;
Ammonium-Blei-Ferronitrit, $2\,NH_4NO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot Fe(NO_2)_2$ gelbrot.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist noch keineswegs sichergestellt; vielleicht handelt es sich teilweise um Mischkristalle.

Eisen(2)-nitrat, Ferronitrat, $Fe(NO_3)_2$.

Es existieren zwei Hydrate: $Fe(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ und $Fe(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$. Sie scheiden sich unter geeigneten Bedingungen (s. unten) aus Ferronitratlösungen aus, deren Bereitung aber Schwierigkeiten bietet, weil besonders bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Salzen oder Säuren $Fe^{\cdot\cdot}$ und NO_3' sich zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und NO umsetzen (Nitratbestimmung nach Tiemann und Schulze[128])). Es ist aus diesem Grunde (und auch wegen NH_3-Bildung und Passivierung) nicht zweckmäßig, Metall in Salpetersäure zu lösen, wie es Berzelius[35]) vorschlug (vgl. auch $Fe(NO_3)_3$, S. B 339). Dagegen haben Berzelius[35]), Ordway[112]) und später Grant und James[452]) durch Auflösen von Ferrosulfid in eiskalter, verdünnter Salpetersäure ($d < 1{,}12$) eine Ferronitratlösung erhalten, die sich zuerst bei 60°, später bei Zimmertemperatur bis zur Kristallbildung konzentrieren ließ. Anwendung von gefälltem Ferrocarbonat dürfte noch zweckmäßiger sein. Da beim Abdampfen leicht Oxydation eintritt, besonders wenn freie Säure zugegen ist, verfährt man zur Gewinnung der festen Hydrate besser nach einer Methode von Funk[260]): Bleinitrat, nicht das zu wenig lösliche Bariumnitrat, wird unter Zusatz von verdünntem Alkohol mit der äquivalenten Menge Ferrosulfat verrieben; dann wird filtriert und der Alkohol zur Verdunstung gebracht. Weitz und Müller[552])

setzten außerdem noch einige Tropfen Natronlauge zu, da in saurer Lösung leichter Oxydation eintritt.

$Fe(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ scheidet sich sowohl aus den wäßrigen als auch aus den alkoholischen Lösungen beim Verdunsten zwischen -10^0 und $+60^0$ in hellgrünen rhombischen Tafeln ab (Ordway[112], Fu .k[260])).

Die Kristalle sind bei 0^0 einigermaßen haltbar, besonders, wenn sie von Mutterlauge durchfeuchtet sind. Bei Zimmertemperatur und besonders beim Trocknen oder Entwässern tritt sehr schnelle Zersetzung ein. Das 6-Hydrat schmilzt kongruent bei $60{,}5^0$, die Schmelze zerfällt augenblicklich.

$Fe(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$ kann unterhalb -12^0 erhalten werden.

Die folgende Tabelle und Fig. B 22 enthalten die Angaben über *Löslichkeit und Existenzgebiete* der Hydrate sowie über die *Gefrierpunkte* der Lösungen (Ordway[112]), Funk[260])).

Temperatur	Proz. Anhydrid nach Funk [260])	Proz. Anhydrid nach Ordway [112])	Bodenkörper
—14,5	29,76		Eis
—19	32,36		Eis
—21	33,33		Eis
—28	35,5		Eis + 9-Hydrat
—21,5	36,10		9-Hydrat
—19,0	36,56		9-Hydrat
—15,5	37,12		9-Hydrat
—12	39,4		9-Hydrat + 6-Hydrat
— 9	39,68		6-Hydrat
0	41,53	41,67	6-Hydrat
+18	45,14	44,44 (15^0)	6-Hydrat
24	46,51		6-Hydrat
25		46,94	6-Hydrat
60,5	62,50		Kongr. Schmelzp. des 6-Hydrats.

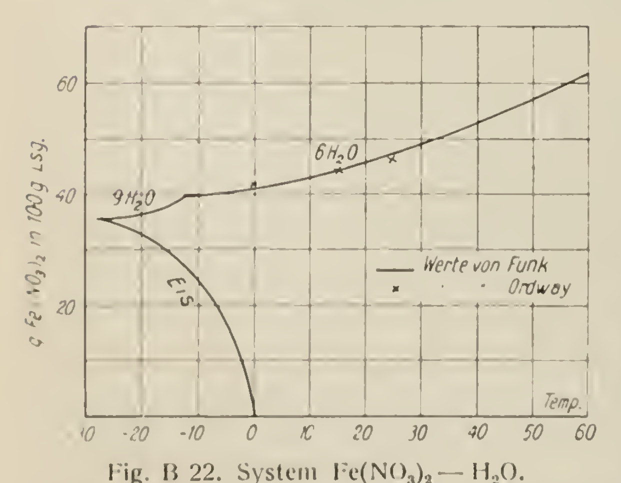


Fig. B 22. System $Fe(NO_3)_2 - H_2O$.

Die *Dichte* von verdünnten Lösungen, die aus Ferrosulfat und Bariumnitrat hergestellt waren, hat Traube[218]) bei 20^0 ermittelt:

Proz. Anhydrid:	4,55	6,05
$d^{20}/_4$:	1,0356	1,0484

Die bei 15^0 gesättigte Lösung hat nach Ordway eine Dichte $d = 1{,}48$, die bei 25^0 gesättigte eine solche von 1,50, die bei 18^0 gesättigte nach Funk eine solche von 1,497.

Die *Diffusion* von $Fe(NO_3)_2$ in Wasser und Salpetersäure wurde von Bicskei[450d]) untersucht; er fand für eine 0,1 n-Lösung gegen Wasser bei $15{,}1^0$ den Diffusionskoeffizienten $D = 0{,}491$ cm² 24 St.

Für die *Bildungswärmen* sind folgende Werte angegeben:

$[Fe] + N_2(Gas) + 3\,O_2(Gas) + aq = Fe(NO_3)_2 \cdot aq + 119{,}0$ kcal (Berthelot[246a])
$[Fe] + {}^1/_2\,O_2(Gas) + N_2O_5(gelöst) + aq = Fe(NO_3)_2 \cdot aq + 89{,}67$ kcal (Thomsen[154])
$[Fe(OH)_2] + 2\,HNO_3(gelöst) = Fe(NO_3)_2 \cdot aq + 21{,}4$ kcal (Thomsen[154])

Für die letzte Gleichung fand Berthelot 21,5 kcal.

Ein Doppelsalz mit Lanthannitrat ist von Grant und James[452]) erhalten worden. Seine Zusammensetzung ist **$3\,Fe(NO_3)_2 \cdot 2\,La(NO_3)_3 \cdot 24\,H_2O$.**

Ferro-hypophosphit bildet sich aus Ferrosulfat und Bariumhypophosphit (Wurtz[56])) oder durch Auflösen von Eisen in wäßriger unterphosphoriger Säure (Rose[16])). Beim Abdampfen im Vakuum kristallisiert es in großen, grünen Oktaedern als Hexahydrat, $Fe(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$, aus. Leicht oxydabel.

Ferrophosphit entsteht beim Vermischen von Ammoniumphosphit und Ferrosulfat als weißer Niederschlag, der sich leicht oxydiert. Beim Glühen entwickelt sich Wasserstoff, während hauptsächlich Ferro-pyrophosphat zurückbleibt (Rose[11])).

Eisen(2)-orthophosphate, Ferro-orthophosphate.

Das neutrale Ferro-orthophosphat kommt in mehreren Hydraten vor. Außerdem existieren verschiedene saure Phosphate.

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ hat Debray[95]) erhalten durch Erhitzen von $FeHPO_4 \cdot aq$ (s. unten) mit Wasser auf 250°. Es besteht aus kleinen, tiefgrünen Kristallen.

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ soll entstehen, wenn man Siderit, $FeCO_3$, fein gepulvert, mit Ammoniumphosphatlösung mehrere Tage bei 80° behandelt, wobei es sich unter Entwicklung von CO_2 und NH_3 in sehr kleinen Nadeln bildet, die sich leicht oxydieren (Gautier[197])).

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ findet sich in der Natur als Vivianit, der auch häufig an fossilen und rezenten Knochen beobachtet wurde (Schloßberger[84]), Schiff[83]), Gaubert[308]), Nitschmann[115])). Debray[105]) gelang es, ihn künstlich herzustellen, indem er $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung mit PO_4'''-Lösung im Überschuß fällte und den Niederschlag acht Tage bei 60—80° mit überstehender Flüssigkeit digerierte. Evans[236]) verfuhr ähnlich, setzte aber bei der Fällung Natriumacetat hinzu. Cesàro[653]) setzte $Fe(H_2PO_4)_2$ mit $FeSO_4$ in Gegenwart von Luft zu $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ um. Er bildet sich ferner bei der Elektrolyse einer Lösung von Na_2HPO_4 mit einer Eisenplatte als Anode (Becquerel[26])).

Der Vivianit kristallisiert monoklin mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}7488:1:0{,}7020$ (neuere Messungen von Cesàro[653]): $a:b:c = 0{,}7475:1:0{,}6993$) und hat das spez. Gewicht 2,58—2,66. Er ist meist blau gefärbt, während die künstlichen Kristalle zunächst weiß sind, dann sich aber an der Luft ebenfalls blau färben. Diese Färbung ist auf Oxydation zurückzuführen (vgl. Ferriphosphat). Das Präparat findet in der Heilkunde Anwendung.

Ferro-Hydro-phosphat, $Fe(HPO_4) \cdot H_2O$, ist von Debray[95]) durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure oder durch Kochen von Ferrosulfatlösung mit Magnesiumphosphat in kleinen farblosen Nadeln hergestellt worden. An der Luft werden die Nadeln schnell bläulich. Außer dem Monohydrat existiert noch ein Dihydrat in zweiachsigen Prismen (s. S. B 76) (Carter und Hartshorne[583])).

Ferro-di-Hydro-phosphat, $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$, erhält man nach Erlenmeyer[138]) durch Lösen von Eisen in einem größeren Überschuß von Phosphorsäure und Verdampfen unter Luftabschluß als weiße Kristalle, die sich schnell oxydieren und leicht in Wasser lösen (s. S. B 76).

Das System FeO—P_2O_5—H_2O.

Die Entstehungs- und Existenzbedingungen der sauren Ferrophosphate sind von Carter und Hartshorne[583]) durch Untersuchung des Systems Ferrooxyd-Phosphorsäure-Wasser bei 70° unter CO_2-Atmosphäre näher festgestellt worden. Als feste Phasen treten innerhalb des Gebietes 7,38—57,51 Proz. P_2O_5 die Verbindungen $Fe(HPO_4) \cdot 2\,H_2O$, $Fe(HPO_4) \cdot H_2O$ und $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ auf. Alle drei sind kristallin, außerdem ist von $Fe(HPO_4) \cdot H_2O$ noch eine amorphe oder pseudoamorphe Form vorhanden, die eine größere Löslichkeit besitzt als die kristalline. Zusammensetzung und Dichte der mit den verschiedenen Bodenkörpern im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten sind in nachstehender Tabelle verzeichnet und die erste in Fig. B 23 dargestellt. Die Löslichkeitslinie des „amorphen" $Fe(HPO_4) \cdot H_2O$ ist gestrichelt, die des kristallinen ausgezogen. Außerdem findet man diese noch einmal im doppelten Maßstab in der Nebenzeichnung. Die Nummern beziehen sich dabei auf die Nummern der Tabelle.

Nr.	Flüssige Phase $d\frac{15-20}{4}$	Flüssige Phase Proz. FeO	Flüssige Phase Proz. P_2O_5	Feste Phase
1	1,08	2,76	7,38	
2	1,16	4,38	12,06	
3	1,22	5,53	14,46	$Fe(HPO_4) \cdot 2H_2O$
4	1,23	5,48	14,96	
5	1,24	5,54	15,1	
6	1,31	7,71	21,6	
7	1,39	9,18	25,65	
8	1,43	9,88	28,25	$Fe(HPO_4) \cdot H_2O$
9	1,53	10,99	32,78	Kristallin
10	1,60	11,25	37,20	
11	1,60	11,29	37,21	
12		9,12	24,29	$Fe(HPO_4) \cdot H_2O$
13	1,42	10,1	27,20	„Amorph"

Nr.	Flüssige Phase $d\frac{15-20}{4}$	Flüssige Phase Proz. FeO	Flüssige Phase Proz. P_2O_5	Feste Phase
14	1,44	10,6	29,05	
15	1,45	10,6	29,46	$Fe(HPO_4) \cdot H_2O$
16	1,54	11,3	32,87	„Amorph"
17	1,55	11,5	33,99	
18		11,8	35,43	
19	1,60	11,9	36,99	
20	1,58	10,5	38,86	
21	1,60	8,77	41,52	
22		7,38	42,88	
23	1,61	6,29	46,61	$Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
24	1,63	4,87	50,49	
25	1,63	4,01	52,02	
26	1,71	3,15	57,51	

Saure Ferrophosphatlösungen sind starke Reduktionsmittel. So fand Horsford[126]), daß auch bei Ausschluß von Licht Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert wird. Schwefeldioxyd wird zu Schwefel abgebaut:

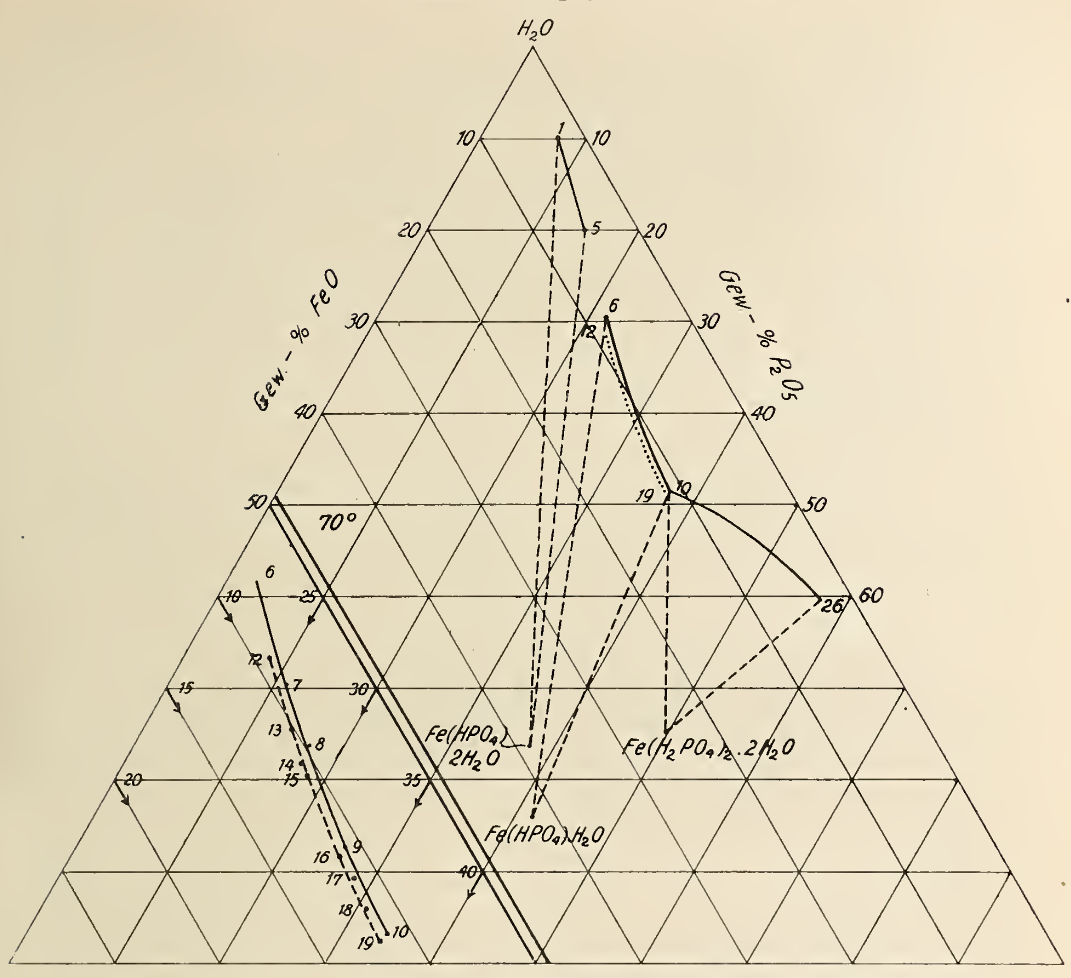
$$4\,Fe(H_2PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 + SO_2 = 4\,Fe(H_2PO_4)_3 + S + 2\,H_2O$$

(Carter und Butler[514])). Näheres über die Kinetik dieser Reaktion siehe „allgemeine Ionenreaktionen", S. B 20.

Pyro- und Metaphosphate.

Ferro-pyrophosphat, $Fe_2P_2O_7$, entsteht als weißer leicht oxydabler Niederschlag beim Vermischen von $Fe^{\cdot\cdot}$- und P_2O_7''''-Salzlösungen, löslich im Überschuß des letzteren (Schwarzenberg[62])); (s. S. B 78).

Ferro-metaphosphate. Da die Metaphosphorsäure in mehreren Modifikationen auftritt, sind auch verschiedene Ferrosalze beschrieben worden. Die physikalischen Eigenschaften der Metaphosphorsäure selbst, besonders die Molekulargröße der einzelnen Modifikationen, sind aber noch so wenig sicher, daß hier nur eine kurze Beschreibung der aufgefundenen Salze folgen soll. (Näheres s. Bd. III, 3 S. 447.) Colani[443]) ließ geschmolzene Metaphosphorsäure auf Fe, $FeCl_2$ oder $Fe_3(PO_4)_2$ einwirken. Er erhielt ein Metaphosphat, $Fe(PO_3)_2$ als weißes, schlecht kristallisierendes Pulver mit grünlichem Stich, unlöslich in Salz- und Salpetersäure.



System $FeO-P_2O_5-H_2O$ bei 70°

Fig. B 23.

Glatzel[149]) hat aus Lösungen von Natrium-di-metaphosphat und Ferrosulfat ein Ferro-di-metaphosphat, $Fe(P_2O_6) \cdot 4\,H_2O$, in schwach grünlich gefärbten Kristallen dargestellt, das ziemlich leicht löslich in Wasser sein soll (s. a. v. Knorre[268])).

Lindbom[132]) erwähnt das Salz einer Tri-metaphosphorsäure $Fe_3(PO_3)_6 \cdot 12\,H_2O$, ohne es näher zu beschreiben. Vielleicht ist es identisch mit dem Dimetaphosphat.

Glatzel[149]) erhielt aus Natrium-tetra-metaphosphat und Ferrosulfat einen gelblichen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und die Formel $Fe_2(P_4O_{12}) \cdot 10\,H_2O$ haben soll.

Lüdert[212]) ließ eine gesättigte Lösung von Natrium-hexa-metaphosphat in säurefreie Ferrochloridlösung eintropfen. Dabei setzt sich ein braunes Öl ab, das an der Luft nur langsam zu einem braunen Glase erstarrt und beim Trocknen zu einem grauschwarzen Pulver eintrocknet. Hygroskopische Masse von der Zusammensetzung $Fe_3(P_6O_{18}) \cdot aq$.

Doppel- und Mischsalze der Ortho-, Pyro- und Metaphosphate.

Von dem Orthophosphat ist bis jetzt nur das Ammonium-Ferro-orthophosphat, **$Fe(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$**, als glänzende, grünliche Blättchen, die sich in kaltem

und heißem Wasser kaum lösen, von Otto[28]) und Debray[105]) beschrieben worden. Es entsteht, wenn man die gemischten Lösungen von Ferrosulfat und überschüssigem Ammoniumphosphat 2—3 Tage bei 80° digeriert. Getrocknet wird es selbst von Säuren nur wenig aufgenommen.

Aus einer Auflösung von Ferropyrophosphat in Natriumpyrophosphat erhielt Pascal[349]) eine Verbindung, die er $Fe_2Na_8(P_2O_7)_3$ formulierte. Rosenheim[597]) zeigte dann, daß auf die angegebene Weise ein Mischsalz $\mathbf{FeNa_2P_2O_7 \cdot 2{,}5\,H_2O}$ entsteht, dem auch ein Ammoniumsalz $\mathbf{Fe(NH_4)_2P_2O_7 \cdot 2\,H_2O}$ entspricht. Beides sind gelblichgrüne, an der Luft haltbare kristallinische Niederschläge. Die pyrophosphathaltigen $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösungen sind sehr leicht oxydierbar und starke Reduktionsmittel, die $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Ag^{\cdot}$-, $Hg^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Lösungen zu Metall reduzieren, wobei eventuell kolloide Metallösungen entstehen.

Ein Doppelsalz des Metaphosphats mit Natriummetaphosphat von der Zusammensetzung $FeNa_4(PO_3)_6$ hat Pascal[349]) beschrieben.

Ein Trinatrium-ferro-triphosphat, $Na_3FeP_3O_{11} \cdot 11^1/_2\,H_2O$ (?) soll nach Stange[226]) in sehr feinen, weißen Nadeln entstehen, wenn man eine Ferrosulfatlosung mit Natrium-triphosphatlösung vermischt.

Ferrosalze von Thiophosphorsäuren. Durch Erhitzen von Ferrosulfid mit Phosphorpentasulfid oder von den Elementen in entsprechenden Mengenverhältnissen wurden folgende Verbindungen erhalten:

Ferro-thiophosphit, $Fe_3(PS_3)_2$, schwarze, hexagonale Lamellen (Ferrand[227]));

Ferro-ortho-thiophosphat, $Fe_3(PS_4)_2$, tiefschwarze Kristallblättchen, die in Wasser, verd. Säuren oder Alkalien nicht löslich sind (Glatzel[198]));

Ferro-pyro-thiophosphat, $Fe_2P_2S_7$, Kristallamellen mit metallischem Glanz, die von Salpetersäure nicht angegriffen werden (Ferrand[227]));

Ferro-meta-thiophosphat, $Fe(PS_3)_2$, metallisch glänzende Blättchen (Friedel[213])).

Ferroarsenit entsteht aus Ferrosulfat und Natriumarsenit in wäßriger Lösung als weißer Niederschlag, der durch Oxydation schnell gelb wird (Berzelius[35])). Außerdem bildet es sich neben metallischem Arsen bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Ferriarsenitlösung bei 355° und 200—280 Atm. nach etwa 48 Stunden (Ipatiew[577])).

Ferroarsenat, $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, findet sich natürlich als monokliner, dem Vivianit isomorpher Symplesit vom spez. Gewicht 2,96[200]). Man erhält das Salz amorph durch Fällen von Ferrosulfat mit Natriumarsenat (Wittstein[113])). Es oxydiert sich sehr leicht an der Luft, während es unter Luftabschluß beständig ist (Duncan[311])).

Ferroantimonit und **Ferroantimonat** kann man aus den entsprechenden Natriumverbindungen und Ferrosalzen als weiße Niederschläge gewinnen, die an der Luft schnell durch Oxydation gelb werden (Berzelius[35])). Ein Ferropyroantimonat $Fe_2Sb_2O_7$ kommt in der Natur als Tripuhyit vom spez. Gewicht 5,82 vor (Hussak und Prior[246])).

Ferrothioarsenit, Ferrothioarsenat und **Ferrothioantimonat** sollen als schwarze Niederschläge entstehen, wenn zu Ferrosalz das entsprechende Natriumthiosalz hinzugegeben wird. Im Überschuß des Fällungsmittels sind sie löslich (Berzelius[35]) und Rammelsberg[47])). Vergleiche hierzu auch die ternären Systeme Fe—As—S und Fe—Sb—S (Teil A).

Eisen(2)-carbonat, Ferrocarbonat, $FeCO_3$.

Vorkommen und Darstellung.

Das kristallisierte Ferrocarbonat findet sich, meist durch isomorphe Beimengungen von Mg-, Mn-, Ca- oder Zn-Carbonat mehr oder weniger verunreinigt,

in erheblichen Mengen als Mineral Siderit (Eisenspat, Spateisenstein), der ein wichtiges Eisenmineral ist (s. Technologie). Künstlich kann man ihn erhalten, wenn man Lösungen von Ferrosulfat oder Ferrochlorid mit Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat im geschlossenen Gefäß oder unter starkem Kohlensäuredruck auf etwa 150—200° erhitzt (Senarmont[64]), H. I. Smith[473])). Das natürliche Ferrocarbonat ist im allgemeinen gelblichgrau bis braun, das künstliche grauweiß. Durch Luft wird Siderit kaum angegriffen; in Säuren löst er sich nur langsam.

Ein wasserhaltiges Ferrocarbonat, $FeCO_3 \cdot H_2O$, ist von Massieu[106]) als weißes, wenig veränderliches, von Säuren wenig angreifbares Mineral gefunden worden; van Bemmelen[266]) berichtet über sein Vorkommen in Mooren. Ein Carbonat mit wechselndem Wassergehalt und wahrscheinlich mit basischem Carbonat vermischt, erhält man, wenn Ferrosalzlösungen mit Alkalicarbonat gefällt werden, als weißen Niederschlag, der sich an der Luft unter Entwicklung von CO_2 schnell oxydiert. Nach dem Trocknen unter Luftausschluß ist dieses Carbonat ein weißes Pulver, dessen Zusammensetzung wechselnd ist (Klauer[37]), Vallet[41]), Schmidt[45]), de Luca[97])). In verdünnten Säuren ist gefälltes Carbonat leicht löslich, ebenso in überschüssigem Ammoniumcarbonat (Hauser[313])). Es oxydiert sich leicht an der Luft.

Eigenschaften.

Das kristallisierte Ferrocarbonat gehört der rhomboëdrisch-hemiëdrischen Kristallklasse an mit dem Achsenverhältnis 1 : 0,8171 und ist isomorph mit den Carbonaten von Mg, Mn und Zn. Die Kristallstruktur ist von Lewi und Ferrari[535]) unter der Annahme der von Bragg[446]) aufgestellten Calcitstruktur nach Debye-Aufnahmen berechnet worden. Danach stellen die Eisenatome des Siderits ein flächenzentriertes Rhomboëder dar; die Kohlenstoffatome besetzen die Kanten und Raummitten und die Sauerstoffatome sind symmetrisch um die Kohlenstoffatome gelagert (s. Fig. B 24). Das Elementarparallelepiped enthält vier Molekeln Ferrocarbonat, seine Kantenlänge ist a = 6,03 Å, der Polkantenwinkel 103° 04′. Zu demselben Resultat ist auch schon Wyckoff[484]) gelangt. Der in der Figur abgebildete Bereich ist übrigens nicht der eigentliche Grundbereich der Struktur; dieser stellt ein viel spitzeres Rhomboeder dar. Messungen der Reflexionsmaxima im ultraroten Spektralgebiet zur Deutung der Kristallstruktur s. bei Schäfer, Matossi, Dane[627c]).

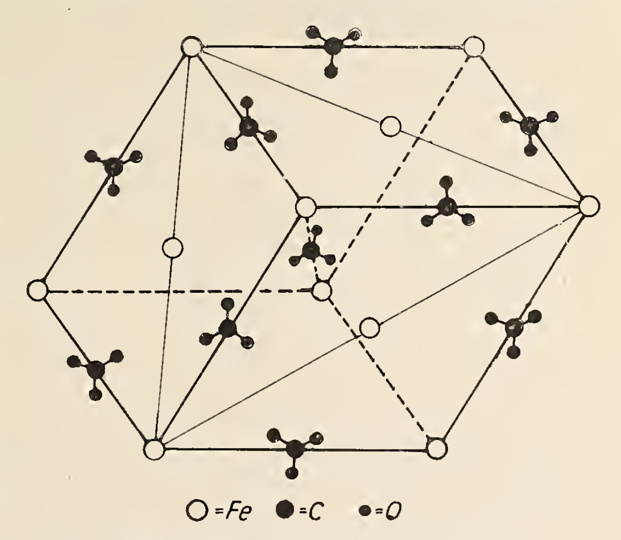


Fig. B 24. Struktur von $FeCO_3$.

Die *Dichte* natürlicher Kristalle schwankt stark mit den Verunreinigungen. Sie wird zu 3,7—3,9 angegeben (Filhol[58]), Clarke[127]), Hutchinson[301]); neuere Werte 3,78 (Madelung und Fuchs[500d])) und 3,96 (Wherry und Larsen[171b]). Künstliche Kristalle scheinen nicht gemessen zu sein.

Der *thermische Ausdehnungskoeffizient* ist nach Fizeau[192]) bei 40° parallel zur Hauptachse $\alpha = 0{,}00001918$, senkrecht dazu $\alpha' = 0{,}00000605$. Kopp[68]) fand den kubischen Ausdehnungskoeffizienten eines stark verunreinigten Siderits zwischen 14° und 45° zu 0,000035. Die Änderung des Rhomboëderwinkels mit der Temperatur siehe bei Rinne[440]).

Den *Kompressibilitätskoeffizienten* bestimmten Madelung und Fuchs[500d]) zu $\varkappa = 0{,}99 \cdot 10^{-6}$ cm²/Megabar.

Die *mittlere spezifische Wärme* von natürlichen Kristallen haben Regnault[46]) zu 0,193—0,194 cal zwischen 0 und 100°, Kopp[108]) zu 0,182 cal, Ullrich und Wollny[215]) zu 0,1793 cal und Umbach (20—95°) zu 0,196 cal gemessen (s. auch Roth und Bertram[669])). Auch hier beruhen die Unterschiede zum größten Teil auf dem verschiedenen Gehalt an Verunreinigungen.

Die *Brechungsexponenten* eines verhältnismäßig reinen Siderits (mit 1,82 Proz. $MnCO_3$, 0,26 Proz. $MgCO_3$ und 0,18 Proz. $CaCO_3$) hat Hutchinson[361]) für die D-Linie zu $\omega = 1{,}8722$—$1{,}8734$ und $\varepsilon = 1{,}6310$—$1{,}6342$ gefunden. Messungen an Kristallen mit stärkerer Verunreinigung sind von Ortloff[231]), Gaubert[471]), Ford[468]) ausgeführt worden; Gaubert[471]) extrapoliert für reines $FeCO_3$ $\omega = 1{,}875$ und $\varepsilon = 1{,}635$, Ford[468]) $\omega = 1{,}875$ und $\varepsilon = 1{,}633$.

Die *magnetische Massensuszeptibilität* eines Sideritkristalls mit 35,11 Proz. Fe und 1,16 Proz. Mn hat Foex[495]) zwischen —190° und +140° in den beiden kristallographischen Axen gemessen:

T^0_{abs} :	87	200	292,5	335,1	375,1	401,5
$\chi \cdot 10^6$ (∥ der Hauptaxe) :	581,6	231,3	142,6	120,9	105,3	97,0
$\chi \cdot 10^6$ ([illegible] der Hauptaxe) :	180,3	111,4	84,2	76,0	69,4	66,0
$\chi \cdot 10^6$ (Mittelwert) :	314,1	151,2	103,6	90,9	81,4	76,3

Bildungswärme. Es liegen folgende Bestimmungen vor:

$FeO + CO_2 = FeCO_3$ (krist.) { 24,5 kcal (Le Chatelier[217])); 13,4 „ (Roth, Müller[689]))

Fe + C (Graph.) + $1{,}5\,O_2 = FeCO_3$ (krist.) { 184,5 kcal (Le Chatelier[217])); 171,7 „ (Roth, Müller[689]))

Fe + C (Graph.) + $1{,}5\,O_2 = FeCO_3$ (gef.) 178,8 kcal (Berthelot[133a]))

$Fe(OH)_2 + H_2CO_3 \cdot aq = FeCO_3 \cdot aq + 10$ kcal (Berthelot[133a]))

$3\,FeCO_3$ (krist.) $+ 0{,}5\,O_2 = Fe_3O_4 + 3\,CO_3 + 33{,}4 \pm 1{,}7$ kcal (Roth, Müller[689])).

Die letzte Zahl von Roth und Müller, die zur Berechnung der übrigen Werte benutzt wird, ist ein Minimalwert.

Thermischer Zerfall. Erhitzt man Ferrocarbonat auf höhere Temperaturen, so zerfällt es primär in FeO und CO_2. Die Temperatur der schnellen Kohlensäureabgabe wird von Hempel und Schubert[413]) und von Grünberg[422]) zu 470° angegeben. Hedvall[560]) fand, daß Ferrocarbonat im Stickstoffstrom bei etwa 200° zu zerfallen beginnt und daß der Druck bei etwa 490° eine Atmosphäre erreicht (s. a. Roth und Bertram[669])). Da bei solchen Temperaturen aber bereits CO_2 auf FeO einwirkt, treten nicht die einfachen Gleichgewichte wie beim Calciumcarbonat auf, vielmehr ist im Rückstand Fe_3O_4, im Gas CO vorhanden (Döbereiner[8]), Fuchs[41]), Glasson[59])). Daher ist es nicht möglich gewesen, das Dissoziationsgleichgewicht zu bestimmen. Diese Verhältnisse dürften auch bei den Beobachtungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit eine Rolle spielen.

Die Zersetzung des Ferrocarbonats in Ferrooxyd und Kohlensäure verläuft unimolekular nach der Gleichung

$$J_t = J_{\circ} \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{oder} \quad k = \frac{\ln J_{t_1} - \ln J_{t_2}}{t_2 - t_1};$$

es bedeutet: J_0 = Anfangsgeschwindigkeit, J_t = Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t, k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Bruzs[584]). k nimmt mit der Temperatur bei Anwendung von großen Sideritkristallen oberhalb 500° nach

$$E = \frac{R}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} \cdot \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}$$

zu, wobei E = 85 500 cal gesetzt wurde*). Die nachstehende Tabelle gibt die beobachteten und berechneten Werte von k wieder.

Temp. in °C	k beob.	k ber.	Temp. in C°	k beob.	k ber.
501	0,0106	0,011	550	0,352	0,290
521	0,0442	0,044	561	0,607	0,580
531	0,0851	0,085	573	0,989	1,18
540	0,154	0,150	581	1,472	1,90

Unterhalb 500° liegen aber die beobachteten k-Werte unterhalb der berechneten, und zwar nehmen die Differenzen zwischen beiden mit abnehmender Temperatur zu. Auch bei Anwendung von kleinen Sideritkristallen oder von synthetischem Ferrocarbonat erhielt Bruzs gänzlich andere Konstanten, die teilweise zu hoch, teilweise zu niedrig lagen; diese Unterschiede sind noch nicht aufgeklärt.

Die *Löslichkeit von Ferrocarbonat* in reinem Wasser ist bis jetzt noch nicht experimentell bestimmt worden. Dagegen wurden des öfteren Löslichkeitsbestimmungen unter CO_2-druck ausgeführt, wie die Tabelle zeigt:

Druck des CO_2 in Atm.	Temp.	g $FeCO_3$ in 100 g Lösung	Autor
1	Zimm.-T.	0,09	Hauer[90])
1	,,	0,050	Günzburg[408])
2	,,	0,62	Ehlert und Hempel[410])
4—6	,,	0,072	Wagner[114])
1	18	0,072	Haehnel[533])
56	18	0,077	Haehnel[533])
1	19	0,12	Ville[153a])
1	24	0,11	Ville[153a])
1	29	0,07	Ville[153a])
1	30	0,028	Smith[473])
25	30	0,050	Smith[473])

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab.

Die Angaben stimmen, wie zu ersehen ist, der Größenordnung nach überein; nur Ehlert und Hempel, die auch die Löslichkeit in CO_2-gesättigten Salzlösungen untersucht haben, finden einen viel zu hohen Wert. Auch die Zahlen von Hauer[90]) und Ville[153a]) dürften zu hoch sein. Alle drei sind nämlich von metallischem Eisen ausgegangen, das sie mit CO_2-haltigem Wasser behandelten. Wie nun besonders Günzburg[408]) nachweisen und sowohl Bunte und Schmidt[301a]), als auch Tillmans und Klarmann[524a]) bestätigen konnten, löst sich bei diesem Verfahren zuerst zuviel Eisen auf, dessen Menge dann später langsam wieder zurückgeht. Der merkwürdige Befund dürfte wahrscheinlich auf hartnäckige Übersättigunserscheinungen des Ferrocarbonats zurückzuführen sein. (Vgl. auch Just[337]), ebenso wie

*) Dieser Wert der Aktivierungswärme stimmt mit der aus den charakteristischen Ultrarotbanden errechneten (89 kcal) recht gut überein (Schäfer, Schubert, Ann. Phys. [4] **50**. 283 (1916).

Müller und Henecka[681]); besonders letztere haben die Auflösung von Fe in CO_2-haltigem Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drucken erneut untersucht.)

Das Ansteigen der Löslichkeit von Ferrocarbonat mit dem Kohlensäuredruck haben sowohl Smith[473]), der Messungen zwischen 1 und 25 Atm. und bei 30° ausführte, als auch Tillmans und Klarmann[524a]), die zwischen sehr geringen CO_2-drucken und etwa $^1/_2$ Atm. bei 18° arbeiteten, weiter verfolgt. Ihre Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle wieder, wobei $[CO_2]$ und [Fe] die Gesamtkonzentration in Grammolen/Liter Lösung bedeuten:

Nach Smith[473]):

$[CO_2]$:	0,1917	0,222	0,302	0,322	0,381	0,482	0,668	0,769
$[Fe] \cdot 10^3$:	2,45	2,62	3,03	3,18	3,15	3,48	4,02	4,34

Nach Tillmans und Klarmann[524a]):

$[CO_2] \cdot 10^3$:	0,601	1,511	4,213	7,189	10,298	13,429	21,807	26,013
$[Fe] \cdot 10^3$:	0,272	0,537	0,942	1,189	1,375	1,549	1,859	1,977

Aus den Zahlen hat Smith das Löslichkeitsprodukt des $FeCO_3$ berechnet. Mit Hilfe der beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und unter der Annahme, daß Ferrobicarbonat zu 87—91 Proz. in seine Ionen gespalten ist, erhält er für $[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [CO_3''] = 3{,}5 \cdot 10^{-11}$ bei 30°. Tillmans und Klarmann fanden unter Benutzung von Smiths Formeln aus ihren Zahlen bei 18° $2{,}7 \cdot 10^{-10}$, also um eine Zehnerpotenz verschieden. Wenn $FeCO_3$ nicht hydrolytisch gespalten ist, würde seine Löslichkeit danach in reinem Wasser $5{,}8 \cdot 10^{-6}$ Grammole/Liter nach Smith, oder $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ nach Tillmans und Klarmann sein.

Aus dem Ansteigen der Löslichkeit mit zunehmendem Druck kann, wie oben allgemein auch geschehen, der Schluß gezogen werden, daß das Eisen, ebenso wie die Erdalkalimetalle, unter Kohlensäure als Ferrobicarbonat in Lösung geht. Der Druck, unter dem dieses als feste Phase stabil ist, konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden. Er liegt weit oberhalb 25 Atmosphären.

Eine Auflösung des Ferrocarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser bilden die bekannten, natürlichen *Eisensäuerlinge oder Stahlwässer*, die durch ihren tintenartigen Geschmack auffallen und in der Hauptsache gegen Bleichsucht dienen sollen, indem sie die Bildung des eisenhaltigen Blutfarbstoffs begünstigen. An der Luft scheiden diese Eisenwässer wasserhaltiges Eisenoxyd ab und bilden die als Eisenocker, Raseneisenerz bekannten Ablagerungen.

Erfahrungsgemäß nimmt bei diesen Eisenwässern vielfach die therapeutische Wirksamkeit, die „Aktivität", mehr oder weniger schnell ab, und auch rein chemisch zeigen sie zeitliche Änderungen, indem die durch frische Wässer hervorgerufene katalytische Zersetzung von H_2O_2 (Katalasewirkung) sowie die Bläuung einer Benzidin-H_2O_2-Lösung (Peroxydasewirkung) allmählich abklingt. Ausführliche Untersuchungen dieser Erscheinungen sind von Baudisch und Welo[557, 678]), Fresenius, Eichler und Lederer[627b, 627c]) sowie Simon und Kötschau[627a, 645]) (s. auch Petow und Kosterlitz[694])) durchgeführt worden, aus denen sich ergab, daß das gelöste Ferrobicarbonat als Ursache der Aktivität zu betrachten ist. Während Baudisch und Welo der Ansicht sind, daß das Ferrobicarbonat nur in einem besonderen Zustand, und zwar in einer bestimmten Komplexform, die Aktivität zeigt, konnten Simon und Kötschau, sowie Fresenius und Mitarbeiter nachweisen, daß die Stahlwässer und Eisensäuerlinge solange „aktiv" sind, als noch $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden sind, und daß eine besondere Form des

Ferrocarbonats zur Erklärung der Aktivität nicht angenommen zu werden braucht. Weitere Literatur ist in den genannten Abhandlungen zu finden. Vgl. auch Katalyse.

Über Oxydation von Ferrobicarbonatlösungen durch Luft usw. s. S. B. 10ff.

Doppelsalze des Ferrocarbonats.

Ferro-Kaliumcarbonat, $K_2Fe(CO_3)_2 \cdot 4\, H_2O$, erhält man, wenn man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat ein Fünftel des Volumens einer gesättigten Ferrochloridlösung hinzufügt. Der zuerst ausfallende Niederschlag löst sich mit grüner Farbe wieder auf, und nach kurzer Zeit kristallisiert das Doppelsalz in fast weißen Schuppen aus (Reynolds[249])).

Ferro-Ammoniumcarbonat ist vermutlich in der Lösung enthalten, die man aus Ferrosalzlösung durch viel überschüssiges Ammoncarbonat erhält (Hauser[313])). Sie oxydiert sich an der Luft unter Abscheidung von weißgrünem $Fe^{II}_2Fe^{III}(NH_4)O(CO_3)_3 \cdot 2\, H_2O$ (s. Fe^{III}, S. B 361).

Ferro-Calciumcarbonat, $CaFe(CO_3)_2$, kommt in der Natur, gemischt mit $CaMg(CO_3)_2$ und $CaMn(CO_3)_2$, in hexagonalen Kristallen als Ankerit vor, dessen Dichte in reinem Zustande zu 3,27 extrapoliert wurde (Retgers[187]), Grünberg[422])).

Eisen(2)-silicate, Ferrosilicate.

Das Orthosilicat Fe_2SiO_4 (Fayalit, Eisenolivin) und das Metasilicat $FeSiO_3$ (Grünerit) sind in reinem Zustande selten, bilden aber in Verbindung mit anderen Silicaten sehr wichtige Teile des Mineralbestands der Erdkruste und der Eisenschlacken. Beide lassen sich künstlich darstellen.

Beim Vermischen von Alkalisilicat- und Ferrosalzlösungen entstehen grauweiße Niederschläge, die aber nicht einheitlich sind (Jordis und Hennis[357]), Hennis[321])). Wirft man in eine Wasserglaslösung einen kleinen Ferrosulfatkristall, so erhebt sich über ihm eine hohe Säule oder ein baumähnliches Gebilde, eine seit langem als Arbor Martis Glauberi bekannte chemische Spielerei, deren Deutung Dollfus[322]) versucht hat.

Das System $FeO—SiO_2$.

Die Gleichgewichte im Systeme $FeO—SiO_2$ sind noch nicht ausreichend sichergestellt, was zum Teil wohl auf das Fehlen eines gegen FeO-Schmelzen widerstandsfähigen Tiegelmaterials zurückzuführen ist. Keil und Dammann[561]) haben bis 45 Proz. SiO_2 das Zustandsdiagramm durch thermische Analyse aufgenommen, während Whiteley und Hallimond[476]) ein solches auf Grund von Dünnschliffen und Analysen von Martinofenschlacken aufgestellt haben. Die Ergebnisse beider Untersuchungen, die in Fig. B 25 vereinigt sind, zeigen nur in der allgemeinen Form Übereinstimmung (vgl. auch v. Eckermann[568a])). Diese Angaben werden stark dadurch entwertet, daß Keil und Dammann in ihrem FeO etwa 7 Proz. Fe_2O_3 hatten, während Whiteley und Hallimond Materialien von hohem Mangangehalt (bis 10 Proz.) untersuchten. Zuverlässiger scheint eine neuere Arbeit von Herty und Fitterer[677]) zu sein, bei der die Schmelzpunkte sorgfältig vorbereiteter Gemische von FeO und SiO_2 mit dem Mikropyrometer von Burgeß (in Stickstoff) festgestellt und das Gefüge mikroskopisch bestimmt wurde. Die Untersuchung erstreckt sich von reinem FeO bis zu 49 Proz. SiO_2. Die im linken Teil der Figur B 26 dargestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß Fe_2SiO_4 bei 1335° unzersetzt schmilzt und mit FeO bei 22 Proz.

SiO_2 und 1240°, mit SiO_2 (Tridymit) bei 35 Proz. SiO_2 und 1260° Eutektika liefert; von der Existenz eines Metasilicates $FeSiO_3$ ist keine Andeutung vorhanden. Der rechte Teil der Figur B 26 (bei mehr als 50 Proz. SiO_2) ist von Herty und Fitterer auf Grund der Untersuchungen von Greig[626]) gezeichnet, der für hohe SiO_2-Gehalte eine Mischungslücke von 3 bis 40 Proz. FeO feststellte. Aus den Versuchen von Kittl[406]) ergibt sich, daß das spontane Kristallisationsvermögen von Fe_2SiO_4 und $FeSiO_3$ aus Schmelzen erheblich ist. Über die Zähigkeit von Eisensilicatschmelzen siehe Greiner[340]).

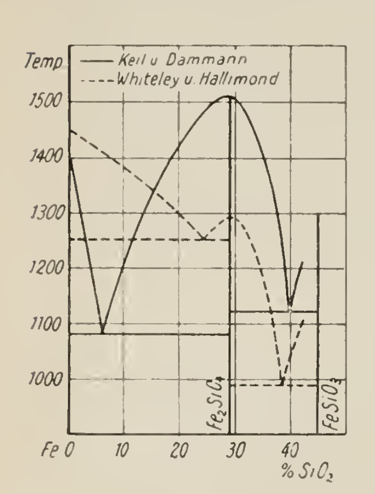


Fig. B 25. System FeO – $FeSiO_3$.

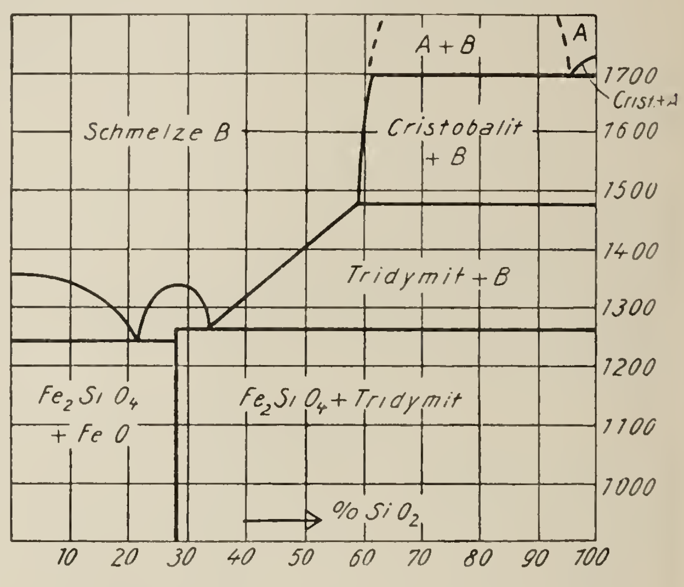


Fig. B 26. System FeO — SiO_2 nach Herty u. Fitterer.

Betrachtungen über die Phasengleichgewichte im System Fe—FeS—Fe-silicat, das sowohl für den Aufbau und die Analyse des Erdinnern als auch beim Hochofenprozeß von Bedeutung ist, sind von Tammann[520]) angestellt worden. W. Jander und Rothschild[631]) haben die für die technische Gewinnung der Schwermetalle wichtigen Gleichgewichte von $FeSiO_3 + PbS \rightleftarrows PbSiO_3 + FeS$, $FeSiO_3 + Cu_2S \rightleftarrows Cu_2SiO_3 + FeS$ und $FeSiO_3 + NiS \rightleftarrows NiSiO_3 + FeS$ im Schmelzfluß untersucht, wobei sich ergab, daß zwischen den sich nicht miteinander mischenden Sulfid- und Silicatschmelzen meßbare Gleichgewichte auftreten, die stets stark nach der $FeSiO_3$—MeS-Seite verschoben sind (s. Nachtrag S. B 118).

Die stöchiometrischen Verbindungen.

Fe_2SiO_4, der Fayalit, wurde von Gorgeu[162]) synthetisch durch Zusammenschmelzen von Ferrochlorid und Kieselsäure in reduzierender Atmosphäre hergestellt. Schläpfer und Niggli[441]) erhielten ihn beim Erhitzen eines Gemisches von Ferrichlorid, Eisen, Kieselsäure und Wasser im Autoklaven auf 470°.

Der Fayalit kristallisiert rhombisch mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}4584:1:0{,}5793$, isomorph mit Mg_2SiO_4. Seine Brechungsindices betragen für $\lambda = 600\ m\mu$ etwa $\alpha = 1{,}82$, $\beta = 1{,}86$ und $\gamma = 1{,}87$, die Dichte ist ungefähr 4,32 (Schläpfer und Niggli[441])). Roth und Bertram[669]) fanden $d\,18° = 4{,}278$ für ein Mineral mit 97,8 Proz. Fe_2SiO_4. Der Schmelzpunkt liegt nach Dölter[295]) bei 1065°, nach Whiteley und Hallimond[476]) bei 1300°, nach Keil und Dammann[561]) bei 1500°, und nach Herty und Fitterer[677]) bei 1335°. Letztere Bestimmung dürfte die genaueste sein.

Die spez. Wärme wurde von Roth und Bertram[669]) an einem Fayalit mit 97,84 Proz. Fe_2SiO_4 gemessen. Sie läßt sich durch die bis 700° gültige Formel

$$c = 0{,}1447 + 0{,}000\,1407\,(t - 20) - 0{,}000\,000\,070\,(t - 20)^2$$

wiedergeben.

Durch Salzsäure wird Fe_2SiO_4 leicht zersetzt.

$FeSiO_3$, der Grünerit, wurde von Stein[331]) durch Zusammenschmelzen von Fe_2O_3 und SiO_2 im Kohlerohr erhalten, nach Kallenberg[444]) ist aber der so gewonnene Stoff nicht rein; diese Auffassung entspricht auch den Aussagen des Schmelzdiagrammes (Fig. B 26). Er kristallisiert monoklin, seine Farbe ist bräunlich. Die Dichte des Minerals beträgt 3,71, die des Kunstprodukts 3,44. Er schmilzt nach Stein[331]) bei 1500—1550°, nach Konstantinow[458]) bei 1145—1160°. Die Bildungswärme aus FeO und SiO_2 wurde von Le Chatelier[217]) zu 10 kcal, von Wologdine[423]) zu 5,9 kcal bestimmt.

Wie man sieht, schwanken die physikalischen Konstanten sowohl vom Fayalit als auch vom Grünerit sehr stark. Welchen jedesmal der Vorzug zu geben ist, läßt sich schwer feststellen, da wohl alle Messungen an nicht reinen Präparaten durchgeführt wurden.

Ferrodoppelsilicate und Mischkristalle beider Silicate mit anderen sind in der Natur außerordentlich verbreitet. Es können deshalb an dieser Stelle nur die wichtigsten erwähnt werden. Im übrigen muß auf die Handbücher der Mineralogie sowie auf Gmelin-Krauts Handbuch (8. Aufl.) Syst.-Nr. 59, A 165 verwiesen werden:

1. Mischkristalle des Fayalits, Fe_2SiO_4, mit Forsterit, Mg_2SiO_4, und Tephroit, Mn_2SiO_4, als Olivine oder Hyalosiderite.
2. Mischkristalle des Grünerits, $FeSiO_3$, mit $MgSiO_3$, zur Pyroxengruppe gehörig, als Hypersthen mit mehr als 15% FeO und Bronzit mit weniger als 15% FeO.
3. Mischkristalle von Grünerit mit Rhodonit, $MnSiO_3$, von Kallenberg[444]) und Ussow[541]) synthetisch hergestellt.
4. Doppelverbindung von Grünerit mit Wollastonit, $CaSiO_3$, als Hedenbergit, $CaO \cdot FeO \cdot 2\,SiO_2$. Er wird als Verbindung von Konstantinow und Seliwanow[458]) bezweifelt.
5. **Aluminiumdoppelsilicate,** von denen besonders zu nennen sind:
   Cordierite, $(2\,Mg, Fe)O \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$;
   Granate, $3\,R^{II}O \cdot R_2^{III}O_3 \cdot 3\,SiO_2$ mit dem reinen Eisentongranat: $3\,FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$;
   Amphibole oder Hornblenden (Mischungen von Olivin mit $CaO \cdot 2(Mg, Fe)O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$;
   Biotite, die den Glimmern zugerechnet werden,
   $$K_2O \cdot 6\,(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O;$$
   Chlorite, $2\,R^{II}O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ gemischt mit $3\,R^{II}O \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$;
   Turmaline (Eisenturmalin soll die Zusammensetzung
   $$8\,FeO \cdot 6\,Al_2O_3 \cdot 3\,B_2O_3 \cdot 12\,SiO_2 \cdot 4\,H_2O$$
   besitzen).

In den meisten Mineralien, die ein zweiwertiges Element, besonders Ca oder Mg enthalten, ist dieses durch Fe^{II} mehr oder weniger stark vertretbar, ebenso wie die Ferrosilicate fast nie rein vorkommen, sondern ein oder mehrere andere zweiwertige Elemente enthalten.

Systematische Untersuchungen über Systeme, die außer FeO und SiO_2 noch ein oder mehrere andere Oxyde enthalten, sind trotz ihrer Wichtigkeit noch so gut wie gar nicht durchgeführt worden, da ein hierzu geeignetes Gefäßmaterial fehlt. Außer den obengenannten Untersuchungen von Kallenberg[444]) und Ussow[541]) über das System $FeSiO_3$—$MnSiO_3$ und von Konstantinow und Seliwanow[458]) über den Hedenbergit wären die Versuche von Greig[626]) zu nennen, der im System FeO—MgO—SiO_2 bei hohen SiO_2-Gehalt eine Mischungslücke im flüssigen Zustande fand.

Ferro-silicofluorid, $FeSiF_6 \cdot 6\,H_2O$, bildet sich, wenn man Ferrohydroxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure bis zur neutralen Reaktion löst und eindampft. Das Salz kristallisiert in blaugrünen, trigonalen, in Wasser leicht löslichen Kristallen, die vollkommen isomorph sind mit den entsprechenden Mg-, Mn-, Zn-, Co-, Ni-, Cu-Salzen (Berzelius[35]), Dufet[274])). Die Röntgenuntersuchung von Hassel und Salvesen[601]) ergab, daß entsprechend der Wernerschen Koordinationslehre die $6\,H_2O$ um das $Fe^{\cdot\cdot}$ und die $6\,F'$ um das Si symmetrisch gruppiert sind, so daß die beiden Ionen $[Fe(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}$ und $[SiF_6]''$ im Kristall vorliegen. Die halbe große Flächendiagonale des großen Rhomboëders beträgt im Elementarkörper 9,62 Å, die Raumdiagonale 9,68 Å; diesen Werten entspricht ein Rhomboëderwinkel von 112° 34', während kristallographisch 112° 32' gefunden wurde.

Ferroborat soll beim Mischen von Boraxlösungen mit Ferrosalzlösungen ausfallen; der Niederschlag spaltet sich schnell hydrolytisch (Tünnermann[21])) und ist wohl kaum einheitlich.

Ferro-chloro-borat und **Ferro-bromo-borat.** Durch Überleiten von Ferrichlorid-Dämpfen über Eisendraht und Calciumborat im Kohlensäurestrom bei 330° erhielten Rousseau und Allaire[199]) eine in Würfeln kristallisierende Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung: $6\,FeO \cdot 8\,B_2O_3 \cdot FeCl_2$, und ganz entsprechend auch $6\,FeO \cdot 8\,B_2O_3 \cdot FeBr_2$, die beide dem Borazit analog sind.

Ferro-borfluorid, $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, wurde von Funk und Binder[585]) durch Auflösen von Eisen in einer HBF_4-Lösung erhalten. Beim Einengen bei 70° unter Kohlensäureatmosphäre kristallisiert das Salz in blaßgrünen Nadeln aus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. (Siehe auch Wilke-Dörfurt und Balz[602])).

Eisen(2)-formiat, Ferroformiat, $Fe(HCOO)_2 \cdot 2\,H_2O$. Scheurer-Kestner[100]) gewann es durch Auflösen von Eisen in Ameisensäure oder durch doppelte Umsetzung von Bariumformiat mit Ferrosulfat. Es kristallisiert in grünen Rhomboëdern, ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Alkohol.

Eisen(2)-acetat, Ferroacetat, $Fe(CH_3CO_2)_2 \cdot 4\,H_2O$, erhielt Marignac[76, 78]) durch Auflösen von Eisen in Essigsäure in farblosen, prismatischen Kristallen, die leicht löslich in Wasser sind. Die Lösung ist leicht oxydierbar. Ihren Hydrolysengrad fand Löfmann[479]) bei 1 aeq. n. zu 1,76 Proz. und bei 0,5 aeq. n. zu 1,70 Proz.

Ein Uranyl-Eisenacetat, $2\,UO_2 \cdot Fe(CH_3CO_2)_6 \cdot 7\,H_2O$, hat Rammelsberg[163]) aus einem Gemisch von Ferroacetat und Uranylacetat in rhombisch-bipyramidalen gelben Kristallen dargestellt.

Eisen(2)oxalat, Ferrooxalat, FeC_2O_4.

Ferrooxalat findet sich als $2\,FeC_2O_4 \cdot 3\,H_2O$ in der Natur als rhombisch-bipyramidaler Humboldtin in Braunkohlenlagern (a : b : c = 0,7730 : 1 : 1,104). Löst man Eisen in Oxalsäure oder mischt man Ferrosalzlösung mit Oxalsäure oder Oxalaten, wobei letztere nicht im großen Überschuß angewandt werden

dürfen, so entsteht stets das Dihydrat, $FeC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, als zitronenfarbiges Pulver (Vogel[70]), Souchay und Lenssen[86]), Eder und Valenta[150]), Chatterjee und Dhar[534])). Auch aus einer Lösung des Ferrioxalates in Oxalsäure bildet sich das Ferrosalz beim Belichten (Döbereiners Lichthumboldtin, näheres siehe bei Ferrioxalat).

Ferrooxalat ist licht- und luftbeständig; es läßt sich leicht in reinem Zustande herstellen und hat deshalb vielfach zur Gewinnung von reinem Eisenoxyd oder Eisen Verwendung gefunden. Durch Erhitzen läßt sich das Salz nicht ganz wasserfrei gewinnen, da mit dem letzten Wasser auch bereits Kohlenoxyd und Kohlendioxyd fortgehen. In den bei der thermischen Zersetzung auftretenden Gasen, die theoretisch gleiche Volumina CO und CO_2 enthalten sollten, ist stets mehr von dem letzten vorhanden (Liebig[72])). Die magnetische Susceptibilität beträgt $\chi = 68{,}8 \cdot 10^{-6}$ bei 20° (Welo[656])).

Die Löslichkeit des Ferrooxalats in reinem Wasser beträgt nach Schäfer[317]) $5{,}38 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter bei 25°, während Scholder[604]) bei 18° 35,35 mg im Liter = $2{,}46 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter angibt. Der letzte Wert dürfte der richtigere sein.

Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Verdünnung ist von Scholder[604]) bei 18° gemessen worden. Seine Werte finden sich in nachstehender Tabelle. Es bedeuten: m = Grammäquivalent im Liter, $\varkappa_{18}$ = spezifische Leitfähigkeit, Λ = Äquivalentleitfähigkeit und α den Dissoziationsgrad.

$m = 1000\,\eta$	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$
0,000031	2,2	70,7	0,65
0,000082	5,1	62,6	0,58
0,000123	7,1	57,9	0,54
0,000196	9,9	50,5	0,47
0,000280	12,7	45,2	0,42
0,000344	14,7	42,9	0,40
0,000378	15,6	41,3	0,38
0,000491	18,9	38,5	0,36

$\Lambda\infty$ wurde dabei aus der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu 108 berechnet. Wie man sieht, nimmt trotz der starken Verdünnung die äquivalente Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung stark zu und erreicht auch bei den stärksten Verdünnungen nicht den theoretischen Wert. Auch die Tatsache, daß die spezifische Leitfähigkeit, $\varkappa$, nicht proportional der Verdünnung verläuft (s. Fig. B 27), widerspricht dem allgemeinen Befund Kohlrauschs, daß bei derartig hohen Verdünnungen zwischen $\varkappa$ und η eine nahezu lineare Abhängigkeit besteht. Scholder glaubt daraus den Schluß ziehen zu können, daß Ferrooxalat stark selbstkomplex ist. Das geht im übrigen auch aus der Farbe schon hervor, die nicht wie bei den gewöhnlichen Ferrosalzen grünlich oder bläulichweiß, sondern, wie in den komplexen Ferrooxalaten gelb ist. Man müßte danach in Lösung einen Komplex von etwa der Form $Fe[Fe(C_2O_4)_2]$ annehmen.

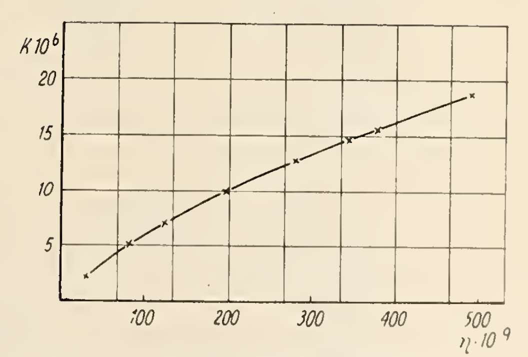


Fig. B 27. Konzentrationsabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit $\varkappa$ von FeC_2O_4.

Doppelsalze des Ferrooxalats.

Ferro-Kaliumoxalat, $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$. Ferrooxalat löst sich in beträchtlichem Maße in einer konz. Kaliumoxalatlösung mit roter Farbe. Durch Zusatz von Alkohol (Souchay und Lenssen[86]) oder durch Abdampfen im Kohlensäurestrom (Eder und Valenta[150], Scholz[350])) erhält man das Doppelsalz in kleinen goldgelben, glänzenden Kristallen. Im trockenen Zustande ist es beständig, während es feucht begierig Sauerstoff aufnimmt. Mit Wasser spaltet es sich in Ferrooxalat und eine Lösung des Doppelsalzes in Kaliumoxalat. Danach ist das Salz nur unter Kaliumoxalatlösung beständig. Letzteres geht auch aus der Löslichkeit des Ferrooxalates in Kaliumoxalatlösung hervor, die von H. Schäfer[317]) und Schaper[382]) bestimmt wurde. Die beiden nachstehenden Tabellen sowie die Fig. B 28 enthalten die Ergebnisse der Messungen.

Löslichkeit von FeC_2O_4 in $K_2C_2O_4$-Lösungen nach H. Schäfer[317]). Temp. = 25°.

Molare Konz. von $K_2C_2O_4$	Molare Konz. von FeC_2O_4	Molare Konz. von $K_2C_2O_4$	Molare Konz. von FeC_2O_4
0,4921	0,0889	0,8000	0,2197
0,6457	0,1534	0,8085	0,2449
0,7282	0,2045	1,0043	0,2001
0,7870	0,1739	1,4768	0,3761

Bodenkörper ist hier stets $FeC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ bis auf die letzte Bestimmung, wo außer $FeC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ auch noch das Doppelsalz als Bodenkörper auftritt. Wie Figur B 28 zeigt, sind diese Bestimmungen nicht sehr genau.

Gleichgewichte des Systems FeC_2O_4—$K_2C_2O_4$—H_2O nach Schaper[382]). Temp. = 25°.

Molare Konz. von $K_2C_2O_4$	Molare Konz. von FeC_2O_4	Bodenkörper
0,2675	0,026	$FeC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$
0,457	0,079	
0,9215	0,239	
1,141	0,312	
1,418	0,456	$FeC_2O_4 \cdot 2\,H_2O + K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$
2,250	0,600	$K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot H_2O + K_2C_2O_4$
2,092	—	$K_2C_2O_4$

Fig. B 28. System FeC_2O_4 — $K_2C_2O_4$ — H_2O bei 25°.

Zu der Figur ist zu bemerken, daß AD die Löslichkeitslinie des Ferrooxalats bei steigendem $K_2C_2O_4$-Gehalt darstellt. Von den gestrichelten Linien sind nur die Endpunkte bestimmt. Auf DE liegt das Doppelsalz, auf EC Kaliumoxalat als Bodenkörper vor.

Aus den angeführten Löslichkeitsbestimmungen läßt sich auch angenähert das Gleichgewicht in der Lösung: $Fe(C_2O_4)_2'' \rightleftarrows Fe(C_2O_4) + C_2O_4''$ berechnen, wenn man $K_2C_2O_4$ als vollständig dissoziiert betrachtet. Es ist dann

$$\frac{[Fe(C_2O_4)_2'']}{[C_2O_4''] \cdot [FeC_2O_4]} = K_1$$

und, da FeC_2O_4 als Bodenkörper vorliegt und demnach seine Löslichkeit konstant ist, auch

$$\frac{[Fe(C_2O_4)_2'']}{[C_2O_4'']} = K.$$

Die Konzentrationen von $(C_2O_4)''$ und $Fe(C_2O_4)_2''$ ergeben sich aus der Konzentration der angewandten $K_2C_2O_4$-Lösung und aus der Löslichkeitserhöhung von FeC_2O_4. Auf diesem Wege berechnet Schäfer[317]) K_{25^0} zu 0,37, während Sheppard und Mees[318]) K_{20^0} zu 0,39 fanden, also in guter Übereinstimmung*). Der Komplex ist demnach einigermaßen beständig.

Das Absorptionsspektrum von $K_2[Fe(C_2O_4)_2]$-Lösungen haben Sheppard und Mees[318]) gemessen. Die Absorption ist einseitig, nach dem violetten Ende steigend, wie aus den folgenden Extinktionskoeffizienten (E) hervorgeht, die an Lösungen mit verschiedenem Gehalt an Ferrooxalat, die an Kaliumoxalat gesättigt waren, bestimmt wurden.

λ in Å.	E		
	$^n/_{10}$ Fe	$^{2n}/_{10}$ Fe	$^{3n}/_{10}$ Fe
6200	0,144	0,174	0,180
5930	0,184	0,294	0,388
5670	0,350	0,576	0,892
5420	0,700	1,068	1,668
5280	0,852	1,542	2,562
5100	1,232	—	—

Versuche, die Überführungszahl des $[Fe(C_2O_4)_2]''$ zu bestimmen, ergaben das qualitative Resultat, daß bei der Elektrolyse das Eisen wenigstens zum Teil zur Anode wandert (Ringer[279])).

Über die Gleichgewichte zwischen Ferro- und Ferrioxalaten s. S. B 380; über die Potentiale s. Teil A, Elektromotorisches Verhalten von Fe.

Lösungen von Kalium-Ferrooxalat sind sehr starke Reduktionsmittel. $PtCl_4$, $AgNO_3$, AgCl, AgBr, AgJ, HgCl werden zu Metall, Kupfersalze zu Cu_2O und Metall reduziert (Eder[151])). Sie haben als „Entwickler" in der Photographie eine große Rolle gespielt.

Ferro-Natriumoxalat, $Na_2[Fe(C_2O_4)_2]$, wurde in derselben Weise wie das Kaliumsalz von Eder und Valenta[150]) in unreinem Zustande erhalten.

Ferro-Ammoniumoxalat, $(NH_4)_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 3\,H_2O$, scheidet sich aus der beim Kochen von Ammonoxalat und Ferrooxalat erhaltenen dunkelroten Lösung

*) Der in der ersten Veröffentlichung von Sheppard und Mees angegebene Wert (0,8) ist später berichtigt worden.

beim Erkalten aus, nachdem zuvor Ammoniumoxalat auskristallisiert ist. Es gleicht im Aussehen und Eigenschaften dem Kaliumsalz (Eder und Valenta[150]).

Ferromalat, $Fe(C_4H_4O_5)$, grünes, sehr lösliches Pulver (Rosenthaler und Siebeck[354]), Pickering[465]).

Ferromalonat, $Fe(C_3H_2O_4)$. Doppelsalze mit Kalium- und Ammoniummalonat sind den Doppeloxalaten ähnlich (A. Scholz[350]).

Ferrotartrat, $Fe(C_4H_4O_6)$, ist mehrfach, unter anderem auch von Chatterjee und Dhar[534]), dargestellt worden; weißes Kristallpulver, wenig löslich in Wasser (Beilstein[500]).

Ferrofulminat ist nur in Komplexen bekannt. Nef[214]) hat das Natriumsalz $Na_4[Fe(ON:C)_6] \cdot 18\,H_2O$ beschrieben. Gießt man Natriumfulminatlösung, der man etwas Natronlauge zugesetzt hat, im sechsfach molaren Überschuß mit Ferrosulfat zusammen, so ist in dieser Lösung kein Eisen mehr nachzuweisen, dagegen gibt Fe^{III} eine tiefpurpurrote Färbung. An der Luft verdunstet, schießt das Komplexsalz in schönen langen, gelben Nadeln an. Über Schwefelsäure verliert es 16 Mol Wasser schnell. Die beiden letzten Molekeln Wasser werden unter Zersetzung des ganzen Komplexes abgegeben, wobei sich die Substanz rot färbt. Beim Behandeln mit Wasser bleibt dann ein rotes Pulver zurück ($Fe(ON:C)_2$(?)).

In den wäßrigen Lösungen gibt das Natrium-Ferrofulminat mit Bleiacetat, Silbernitrat und Sublimat weiße sehr explosive Niederschläge, die aber keine Eisenkomplexsalze sind, sondern nur aus den entsprechenden knallsauren Salzen zu bestehen scheinen.

Ammine der Ferrosalze.

Ammoniak-Verbindungen.

Die Ammoniakate des zweiwertigen Eisens sind im allgemeinen leicht nur aus den wasserfreien Salzen und gasförmigem oder flüssigem Ammoniak darzustellen. Die Herstellung aus wäßrigen Lösungen bereitet große Schwierigkeiten, da sie sich außerordentlich leicht oxydieren. Man nahm sogar lange Zeit an, daß die Bildung von Ammoniakaten bei Gegenwart von Wasser nicht stattfinden könnte. Die bekannte Erscheinung, daß Ferrohydroxyd sich in Ammonchlorid und Ammoniak mehr löst als in reinem Wasser, schob man in gleicher Weise wie beim Magnesiumhydroxyd auf die Zurückdrängung der OH-Ionenkonzentration durch Ammonsalz. Der Befund von Kaufmann[276]), daß sich Eisen in einer gesättigten Lösung von Ammonnitrat in Ammoniumhydroxyd unter Wasserstoffentwicklung löst und dabei wahrscheinlich ein Doppelsalz bildet, wurde kaum beachtet. Erst in letzter Zeit gelang es Weitz und Müller[552]) und Verhoeff[546]), kristallisierte Ammoniakate aus wäßrigen Lösungen abzuscheiden.

Die Untersuchung der meisten Ammoniakate hat sich deshalb fast nur auf die festen Verbindungen, ihre Existenzgebiete und Ammoniakdrucke beschränkt. Sie wurden in der Hauptsache von W. Biltz und Ephraim durchgeführt.

Die Halogensalze des zweiwertigen Eisens sind befähigt, im festen Zustande eine ganze Reihe von Ammoniakaten zu bilden. Es sind Salze mit 10, 6, 2 und 1 Mol NH_3 dargestellt worden. Die Beständigkeit der einzelnen Komplexe wächst, wie es die Regel von Biltz[369]) erwarten läßt, bei demselben Salz mit abnehmendem Ammoniakgehalt. Nun zeigte Biltz[519]), daß die Hexammine vom Cl zu J beständiger werden, ihre Tensionskurven rücken in das Gebiet höherer Temperatur.

Dasselbe ist auch bei den Diamminen der Fall, sodaß die Breite des Existenzgebietes gegen das Diammin-Salz unverändert ist (s. Fig. B 29). Dagegen bleiben die Tensionskurven der Monammine nahezu an derselben Stelle. Die Folge davon ist, daß das Monammin des Jodids nicht mehr darstellbar ist. Dieselben Verhältnisse finden sich auch beim Mangan, Kobalt und Nickel. In Fig. B 29, in der die Dampfdrucke der einzelnen Ammoniakate in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen sind, und die Zahlen die angelagerten Moleküle NH_3 bedeuten, sind diese Verhältnisse leicht zu übersehen. (Vgl. auch Clark[548 c]).

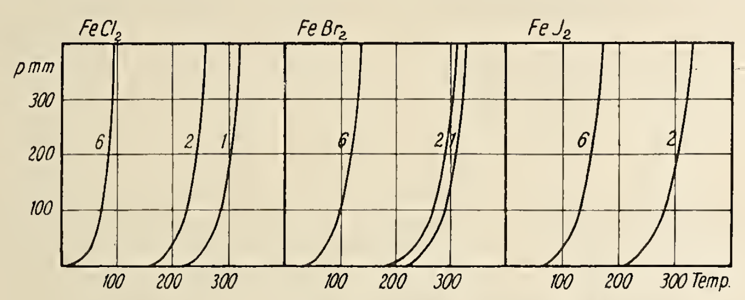


Fig. B 29. Tensionskurven der Ferrohaloidammine.

Aus den Temperatur-Druckkurven läßt sich mit Hilfe der Nernstschen Näherungsgleichung

$$\log p_{Atm.} = -\frac{Q}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \log T + a \cdot T + 3{,}3$$

die Wärmetönung der Bildung des Ammins aus dem nächst niederen Ammin*), bezogen auf 1 Mol Ammoniak berechnen. Die Korrektionsgröße a konnten dabei W. Biltz und Hüttig[485]) aus einer sehr großen Anzahl von Druckmessungen der verschiedensten Halogensalze ermitteln. Sie fanden für Dekammine $a = -0{,}0035$, für Hexammine $a = -0{,}0024$, für Diammine $a = -0{,}0018$ und für Monammine $a = -0{,}0017$. Da a demnach ziemlich unabhängig von der Natur des ammoniakfreien Salzes ist, kann man schon aus sehr wenigen Bestimmungen der Tensionskurve zu einem genauen Wert der Wärmetönung gelangen. Die bei den einzelnen Salzen angeführten Wärmetönungen sind stets nur nach dieser Methode berechnet.

Konstitution. Lagern sich 1 oder 2 NH_3 an ein Eisenhaloid an, so wird die Verbindung zwischen Metall und Halogen nicht getrennt, man erhält ein Molekülammoniakat von der Struktur $[Fe(NH_3)X_2]$ und $[Fe(NH_3)_2X_2]$. Die Hexammine sind dagegen Kationenammoniakate von der Struktur $[Fe(NH_3)_6]X_2$ (Biltz[519])). Bei den 10-Amminen dürfte man sich die NH_3 in 2 Sphären um das Fe vorzustellen haben. Wie die genauere Struktur der 8-Ammine des Benzoats und des β-Naphthalinsulfonats ist, ob die NH_3 eine Würfelkonfiguration oder auch 2 Sphären einnehmen, ist noch ungewiß. Die anderen Ammine, die Sulfate, Nitrate usw., dürften die gleiche Anordnung besitzen, wie die Haloide. Für Verbindungen, bei denen 4 NH_3 eingelagert sind, kann man noch nicht entscheiden, ob der Säurerest mit in den Komplex einzubeziehen ist oder nicht.

Ferrofluorid-Ammine. FeF_2 reagiert nicht mit NH_3, weil seine Gitterenergie zu groß ist. Ist aber durch Hydratbildung das Gitter des FeF_2 gelockert, so tritt

*) Diese Größe wird als „Teilbildungswärme" (T.B.W.) bezeichnet zum Unterschied von der „Gesamtbildungswärme" (G.B.W.) aus ammoniakfreiem Salz und Ammoniak.

leicht Anlagerung von NH_3 ein. Es sind deshalb nur Hydratammine bekannt, die man nach Biltz und Rahlfs[625]) erhält, wenn man $FeF_2 \cdot 4\ H_2O$ abwechselnd mit flüssigem Ammoniak extrahiert und mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Gewonnen wurden das Aquopentammin, $[Fe(H_2O)(NH_3)_5]F_2$, das Aquomonammin, $[Fe(H_2O)(NH_3)F_2]$, und das Aquosemiammin, $[Fe(H_2O)(NH_3)_{1/2}F_2]$ als schwach graue bis farblose Verbindungen. Die *Ammoniakdampfdrucke* der beiden ersten sind in nachstehenden Tabellen verzeichnet:

$[Fe(H_2O)(NH_3)_5]F_2$

Temp. °C	Druck in mm
—21	24,0
—11	51,0
0	113,0

$[Fe(H_2O)(NH_3)F_2]$

Temp. °C	Druck in mm
25	9,5
34,5	18,6
46,5	40,5
61	96,0

Die Teilbildungswärme des Aquopentammins beträgt 9,8 kcal, die des Aquomonammins 12,4 kcal, wobei a = —0,002 bzw. —0,0015 gesetzt wurde (s. S. B 91). Die *Dichten* der beiden Salze sind $d^{21}/_4 = 1,477$ und $d^{25}/_4 = 2,321$.

Ferrochlorid-Ammine. Man kennt das 10-, 6-, 2- und 1-Ammin.

$[Fe(NH_3)_{10}]Cl_2$ wird nach Biltz[564]) als fast rein weißes Pulver erhalten, wenn man zu wasserfreiem $FeCl_2$ bei der Temperatur der festen Kohlensäure Ammoniak destilliert und, nachdem über dem Bodenkörper flüssiges NH_3 entstanden ist, dieses vorsichtig verdampfen läßt. Seine Dampfdrucke sind in nachstehender Tabelle aufgezeichnet:

Temp. in °Cels.	Druck in mm	Mole NH_3 im Bodenkörper	T.B.W. in kcal
—78,5	22,0	—	7,26
—70	49,5	9,7	7,25
—65	77,0	9,6	7,25
—60	116,0	9,5	7,25
—55	173,0	9,3	7,25

Die Wärmetönung aus dem Hexammin und Ammoniak, die nach der Nernstschen Näherungsgleichung berechnet ist (s. S. B 91), beträgt danach auf 1 Mol Ammoniak im Mittel 7,25 kcal, während man für die Gesamtbildungswärme aus wasserfreiem $FeCl_2$ und NH_3 auf 1 Mol NH_3 11,70 kcal erhält.

$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ läßt sich außer auf trockenem Wege auch nach Weitz und Müller[552]) aus wäßriger Lösung gewinnen, wenn bei der Darstellung völlig unter Luftabschluß gearbeitet wird. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Ferrochlorid und Ammonchlorid erhält man es in kleinen, grünen Oktaedern. An Luft zerfällt es in Ferrioxyd, Ammonchlorid und Ammoniak. Besser läßt sich das Salz darstellen aus wasserfreiem Ferrochlorid durch Überleiten von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Girardet[381]), Miller[215a]) Fowler[269])) oder durch Abbau des 10-Ammoniakates[564]). Es ist ein weißes Pulver, wahrscheinlich mit Fluoritstrukur, a = 10,19 Å[519]), von der Dichte $d^{25}/_4 = 1,428$ (W. Biltz und Birk[539])).

Die Dissoziationsspannungen sind von Girardet[381]) und von Ephraim[429]) aufgenommen worden. Die Tabellen und die Fig. B 30 zeigen, daß beide Messungen befriedigend nur im mittleren Temperaturgebiet übereinstimmen.

Messung von Girardet

Temp. in °Cels.	p in mm	Temp. in Cel.	p in mm
0	—	74	116
14	5	80	150
34	8	83	190
46	9	90	270
50	11	95	332
55	25	100	425
65	64	106	563
70	93	115	743

Messung von Ephraim

Temp. in °Cels.	p in mm	Temp. in Cels.	p in mm
64,5	82	105,7	490
75	130	108,8	547
85,5	203	112,5	645
93	275	115	715
100,5	375		

Fig. B 30. Abhängigkeit des NH_3-Druckes von $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ von der Temperatur.

Aus den Messungen zwischen 90—115° berechnen Biltz und Hüttig[485, 519]) die Bildungswärme des Hexammins pro Mol NH_3 aus dem ammoniakfreien Salz und Ammoniak zu 14,66 kcal, während die Teilbildungswärme aus dem Diammin sich zu 12,25 kcal ergibt. Mit Hilfe dieses Wertes ist in Fig. B 30 die theoretische Kurve gezeichnet worden.

$[Fe(NH_3)_2Cl_2]$ kann leicht durch Abbau des Hexammins als graues Pulver erhalten werden (Miller[215a]), Girardet[381]), Biltz und Hüttig[485, 519])); die beiden letzten haben die Dampfspannungen gemessen. Da die von Girardet erhaltenen Werte wahrscheinlich zu hoch sind, sollen hier nur die Zahlen von Biltz und Hüttig aufgenommen werden, wobei in der letzten Spalte sich die Bildungswärme pro Mol NH_3 aus $FeCl_2$ und NH_3 befindet.

Temp. °C	p in mm	G.B.W. in kcal
230	121	19,48
277	555	

Beim Erhitzen geht das Diammin in das Monammin über.

$[Fe(NH_3)Cl_2]$ ist durch Erhitzen des Diammins als graues Pulver gewonnen worden. Seine Tensionswerte und Bildungswärme betragen[485, 519]):

Temp. °C	p in mm	G.B.W. in kcal
214,5	5,8	20,76
230	10,9	
277	54,4	

Ferrobromid-Ammine. Es sind Hexammin, Diammin und Monammin aus NH_3-Gas und $FeBr_2$ hergestellt worden; das erste auch von Weitz und Müller[552]) aus Lösungen. Das Hexammin ist reinweiß, das Diammin schmutzig-

grau, das Monammin dunkelgrau. Die Tensionswerte von Ephraim[429]) und Biltz und Hüttig[485]) sind folgende:

Tensionswerte p von $[Fe(NH_3)_6]Br_2$ nach Ephraim[429]).

Temp. °C	p mm	Temp. °C	p mm	Temp. °C	p mm	Temp. °C	p mm
63	22	96,5	76	123,5	236	149	683
75	34	105,5	114	130,5	329	155	775
84,5	48	115,3	175	143	543		

Tensionswerte p nach Biltz und Hüttig[485]).

$[Fe(NH_3)_6]Br_2$		$[Fe(NH_3)_2Br_2]$		$[Fe(NH_3)Br_2]$	
Temp. °C	p mm	Temp. °C	p mm	Temp. °C	p mm
107	126	215	11,5	215	5,7
		230	23,5	230	9,7
		277	126,0	277	61,5

Die in bekannter Weise berechneten Gesamtbildungswärmen betragen auf ein Mol Ammoniak für das Hexammin 15,67 kcal, für das Diamin 20,32 kcal und für das Monammin 20,78 kcal; die entsprechenden Teilbildungswärmen (s. S. B 91) sind 13,34, 19,87 und 20,78 kcal.

Die Dichte des regulären $[Fe(NH_3)_6]Br_2$ ist $d^{25}/_4 = 1,811$ (Biltz und Birk[539])), die Gitterkonstante beträgt a = 10,51 Å (Biltz[519])).

Ferrojodid-Ammine. Während Weitz und Müller[552]) das Hexammin aus wäßriger Lösung in kleinen blaßgrünen Oktaedern herstellen konnten, indem sie unter Luftabschluß in eine Lösung von $FeJ_2 + NH_4J$ in Wasser NH_3 einleiteten oder Ammin-Ferroacetatlösung mit KJ umsetzten, hat es Jackson und Derby[265]) aus wasserfreiem Ferrojodid im Ammoniakstrom als weißes Pulver erhalten. In Luft zerfällt es schnell in Eisenoxyd, Ammoniumjodid und Ammoniak. Beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom geht es in das sepiabraune Diammin über, das ohne Monamminbildung beim weiteren Erhitzen Ferrojodid liefert.

Die Dampfspannungskurven des Hexammins und des Diammins geben nachstehende Tabellen wieder.

Tensionswerte von $[Fe(NH_3)_6]J_2$ nach Ephraim[429]).

Temp. °C	p in mm	Temp. °C	p in mm	Temp. °C	p in mm	Temp. °C	p in mm
112	62	145,5	180	172,5	477	184	708
125	88	156,5	276	177,5	567	187,5	800
135,5	115	164	355	180,5	625		

Tensionswerte nach Biltz und Hüttig[485]).

$[Fe(NH_3)_6]J_2$		$[Fe(NH_3)_2J_2]$			
Temp. °C	p in mm	Temp. °C	p in mm	Temp. °C	p in mm
153	206	215	6,1	278	85,4
		231	12,1		

Die von Biltz und Hüttig berechneten Gesamtbildungswärmen betragen auf 1 Mol Ammoniak für das Hexammin 16,49 kcal, für das Diammin 20,46, die Teilbildungswärmen (s. S. B 91) 14,50 und 20,46 kcal[519]).

Die Dichte des regulären Hexamins $[Fe(NH_3)_6]J_2$ ist $d^{25}/_4 = 2{,}052$ [539]), seine Gitterkonstante beträgt a = 10,99 Å[519]).

Ferrorhodanid-Ammine. Durch Einwirken von Quecksilberrhodanid auf Ferrosalz in flüssigem Ammoniak hat Bergstrom[529]) das Tetramminsalz, $Fe(NH_3)_4(SCN)_2$, gewonnen. Es stellt ein weißes Pulver dar, das beim Erhitzen im Vakuum auf 135° in das Diammin, $[Fe(NH_3)_2(SCN)_2]$, übergeht.

Spacu[445]) erhielt aus $[Fe(Pyr.)_4](SCN)_2$ und gasförmigem Ammoniak ein Hexammin, $[Fe(NH_3)_6](SCN)_2$, als gelbes, hygroskopisches Pulver.

Ferrosulfat-Ammine. Es sind folgende Komplexsalze beschrieben worden:

$[Fe(NH_3)_6]SO_4$ durch Überleiten von Ammoniak über wasserfreies Ferrosulfat bei Zimmertemperatur. Leicht oxydabler, weißer Körper (Ephraim[430, 595])).

$Fe(NH_3)_4SO_4$ durch vorsichtigen thermischen Abbau des Hexammins bei ca. 100°.

$Fe(NH_3)_3SO_4$ durch Abbau des Tetrammins bei ca. 110°.

$Fe(NH_3)_2SO_4$ durch Abbau des vorhergehenden bei 120°.

$Fe(NH_3)SO_4$ durch Abbau des Diamins bei 222° (Ephraim[430, 519])).

$[Fe(NH_3)_5(H_2O)]SO_4$ sowohl von Verhoeff[546]) als auch von Weitz und Müller[552]) aus wäßrigen Lösungen als kleine grünliche schiefrhombische Kristalle.

$[Fe(NH_3)_4(H_2O)]SO_4$ von Peters[404]) aus $FeSO_4 \cdot H_2O$ und gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck als rotbraunes Pulver. Im Vakuum gibt dieses 2 Moleküle Ammoniak ab und geht in ein Diammin

$Fe(NH_3)_2(H_2O)SO_4$, über (s. auch Spacu[445, 455]), der dasselbe Tetrammin als hellbraunes Pulver beschreibt).

$Fe(NH_3)_4(NH_4SO_4)_2$, hellbraunes Pulver (Spacu[445, 455])).

$Fe(NH_3)_4(NaSO_4)_2$, weiße, kristallinische Masse (Spacu[445, 455])).

$[Fe(NH_3)_5(H_2O)]SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ (Weitz und Müller[552])).

Ferrodithionat-Ammin $[Fe(NH_3)_6]S_2O_6$ siehe Weitz und Müller[552]).

Ferrofluorsulfonat-Ammin. $[Fe(NH_3)_6](SO_3F)_2$, siehe Wilke-Dörfurt, Balz und Weinhardt[699]).

Ferronitrat-Hexammin, $[Fe(NH_3)_6](NO_3)_2$, ist durch Einleiten von Ammoniak in eine konzentrierte Lösung von Ferronitrat und Ammonitrat unter Luftabschluß in grünlichen Oktaedern durch Weitz und Müller[552]) gewonnen worden.

Ferroperchlorat-Hexammin, $[Fe(NH_3)_6](ClO_4)_2$, haben Weitz und Müller[552]) in blaßgrünen Oktaedern aus wäßrigen Lösungen von Ferroperchlorat und Ammoniumperchlorat durch Einleiten von Ammoniak dargestellt.

Ferroborfluorid-Hexammin, $[Fe(NH_3)_6](BF_4)_2$, entsteht in isotropen Oktaedern durch Vermischen einer Ferroborfluoridlösung mit einer an Ammoniak gesättigten Ammoniumborfluoridlösung (Wilke-Dörfurt und Balz[602])).

Ferrobenzoat-Ammine, $[Fe(NH_3)_8](C_7H_5O_2)_2$ und $[Fe(NH_3)_4](C_7H_5O_2)_2$, s. [174]).

Ferro-β-naphtalin-sulfonat-Ammin, s. Ephraim[174]).

Hydrazin-Verbindungen.

$Fe(N_2H_4)_2Cl_2$ wurde von Franzen und O. v. Mayer[360]) aus einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid und Hydrazinhydrat als schwach gelbliches Pulver erhalten. Von Wasser wird es zersetzt.

$Fe(N_2H_4)_2C_2O_4$ haben Franzen und v. Mayer[360]) aus einer wäßrigen Lösung von Ferrioxalat und Hydrazinhydrat als gelbes Kristallpulver dargestellt.

Hydroxylamin-Verbindungen.

$[Fe(NH_2OH)_2]CO_3$ soll nach Goldschmidt und Syngros[205]) aus Ferrochlorid, überschüssigem Hydroxylamin und Sodalösung unter H_2-Atmosphäre als dunkler Niederschlag entstehen. Die Zusammensetzung des Salzes ist aus Gefrierpunktsmessungen abgeleitet worden.

Methylamin-Verbindungen.

Durch Einwirken von gasförmigem Methylamin auf die Halogensalze hat Ephraim[431]) die entsprechenden Methylammine hergestellt, denen er die Zusammensetzung

$$[Fe(NH_2CH_3)_5]Cl_2 — [Fe(NH_2CH_3)_5]Br_2 — [Fe(NH_2CH_3)_5]J_2$$

zuschrieb. Wie aber Biltz und Hüttig[485]) feststellten, reagieren Methylamin und die Halogenide sehr langsam miteinander, das Endprodukt ist nicht das Pentammin, sondern das **Hexammin**, das wahrscheinlich mit dem nächstniederen, dem **Diammin**, Mischkristalle bildet. Es geht dies aus den Dampfdrucken des Hexamethylaminchlorids hervor, die von der Zusammensetzung des Bodenkörpers stark abhängen und bei konstanter Temperatur bei abnehmendem Gehalt des Bodenkörpers an Methylamin ebenfalls langsam abnehmen. Bestimmte Sprünge sind nicht aufzuweisen, wie das beim Auftreten bestimmter Verbindungen der Fall sein müßte. Erst wenn die Zusammensetzung $[Fe(NH_2CH_3)_2]Cl_2$ erreicht ist, sinkt der Druck plötzlich von 200 mm auf 6 mm bei 78°. Der Druck des reinen Hexammins beträgt nach Biltz und Hüttig bei 78° 320 mm, woraus sich mit Hilfe der Nernstschen Näherungsgleichung (siehe Ammoniakate) und der chemischen Konstanten des Methylammins 3,35, die Bildungswärme des Hexammin-Ferrochlorides für 1 Mol Methylamin zu 13,1 kcal berechnet; dieser Wert ist aber nicht genau, da in der Nernstschen Formel das Korrektionsglied a.T vernachlässigt wurde (s. Ammoniakate).

Ephraim gibt außer den Dampfspannungen des Chlorids die des Bromids und Jodids an.

Thiokarbamid-Verbindungen.

Das Chlorid, **$[Fe(CSN_2H_4)_4]Cl_2$**, und das Rhodanid, **$[Fe(CSN_2H_4)_3](CSN)_2$**, wurden von Rosenheim und V. I. Meyer[326]) aus alkoholischen Lösungen in grünen Kristallen dargestellt.

Pyridin-Verbindungen.

Die Komplexsalze der Ferroverbindungen mit Pyridin sind meist aus dem trockenen Salz und Pyridin, einige, die in der Tabelle mit (L) bezeichnet sind, auch aus wäßriger Lösung gewonnen worden. Weinland[609]) hat vielfach mit Methylalkohol als Lösungsmittel Erfolge erzielt. Nachstehende Tabelle gibt die einzelnen Salze wieder:

Formel	Farbe	Beobachter
$Fe(C_5H_5N)_2Cl_2$	hellgelbe Krist.	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_3Cl_2 \cdot 2\ H_2O$ (?)	kanariengelb	Reitzenstein[237, 251]), Pfeiffer[286]).
$Fe(C_5H_5N)_4Cl_2$	gelbe Krist.	Spacu[436]), Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_4Br_2$	gelbe Blättchen	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_5Br_2 \cdot H_2O$	gelbe Krist.	Spacu[445])
$Fe(C_5H_5N)_6Br_2$	bräunlich-gelb	Spacu[445])
$Fe(C_5H_5N)_2(H_2O)_2Br_2$	blaßgelbe Krist.	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_4J_2$	gelbe Rhomboeder	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_6J_2$	hellgelbe Krist., lösl.	Spacu[445])
$Fe(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	hellgelbe Nadeln (L) oder schwarze Krist. (lab. Mod.)	Großmann[315]), Spacu[436, 445])
$Fe(C_5H_5N)_3(SO_4) \cdot 2\ H_2O$	braungelb (L)	Lang[179]), Reitzenstein[237, 251])
$Fe(C_5H_5N)_4(SO_4)$	grüngelb	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_4 \cdot HPO_4 \cdot 2\ CH_3OH \cdot 4\ H_2O$	grüne Kristalle	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_2(HCO_2)_2$	gelbe Nadeln	Weinland[609])
$Fe(C_5H_5N)_2C_2O_4$	gelbe Krist.	Weinland[609])

Weitere Komplexsalze siehe noch bei Pincussohn[238]), Reitzenstein[287]), Tschugaeff[316]), Spacu[436, 445, 455]) und Weinland[498, 609]).

Die Struktur der Pyridinkomplexe, besonders die Frage, wie weit das Anion jeweils in den Komplex einzubeziehen ist, ist noch nicht geklärt (Weinland[609])).

Anilin-Verbindungen.

Sie finden sich in nachstehender Tabelle:

Formel	Farbe	Beobachter
$Fe(C_6H_5NH_2)_2Cl_2$	gelbliche Nadeln	Großmann u. Hünseler[315]), Leeds[156])
$Fe(C_6H_5NH_2)_6J_2$		Jackson u. Derby[265])
$Fe(C_6H_5NH_2)_2(SCN)_2$	gelbliche Krist.	Großmann u. Hünseler[315])
$Fe(C_6H_5NH_2)_2(SO_4)$	weiß	Spacu[445])

Chinolin-Verbindung, $Fe(C_9H_7N)_4(CNS)_2$, siehe Großmann und Hünseler[315]).

Phenylhydrazin-Verbindungen siehe Großmann und Hünseler[315]) und Schjerning[201]).

o-Toluidin-Verbindungen siehe bei Mc Kenzie[424]).

Kaffein- und Hexamethylentetramin-Verbindungen siehe bei Calzolari[426]) und Duff und Bills[700]).

α-α-Dipyridyl- und α-Phenantrolin-Verbindungen siehe bei Blau[252]), magnetische Susceptibilität bei Zocher[596]) und Welo[656]).

Antipyrin-Verbindungen s. Wilke-Dörfurt und Mitarbeiter[687, 695]).

α-Acetaminopyridin-Verbindungen siehe bei Hahn und Wolf[573c]).

Mesoporphyrin-Verbindungen siehe bei Zaleski[303]).

Innere Komplexsalze siehe besonders bei Küster[592]) und Ley[525]).

Ferro-Verbindungen und Stickoxyd.

Die Erscheinung, daß Ferrosalzlösungen durch Stickoxyd braun gefärbt werden, ist schon seit mehr als hundert Jahren bekannt. Priestley dürfte wohl zuerst eine solche Beobachtung gemacht haben, während Davy[2]) bereits Absorptionsmessungen ausführte. Desbassins de Richemont[32]) hat diese Reaktion als erster zu dem bekannten Salpetersäurenachweis angewandt. Péligot[27]) stellte fest, daß beim Fällen der braunen Lösungen von Ferrosulfat-Stickoxyd mit einer Reihe von Agentien dunkle stickoxydhaltige Niederschläge erhalten werden. Dies festigte die Anschauung, daß die Aufnahme des NO durch die Ferrosalzlösungen nicht einer physikalischen „Absorption", sondern einer chemischen Bindung zuzuschreiben sei, und so nahm denn auch Gay[142]), der die Abhängigkeit der absorbierten Stickoxydmengen von Druck und Temperatur feststellte, ziemlich willkürlich bestimmte Formeln, $(FeSO_4)_x \cdot NO$ an, zog aber gleichzeitig eine Dissoziation der Verbindungen in Betracht. Thomas[221, 229, 235, 250]) glaubte dann bestimmte Verbindungen $(FeCl_2)_x \cdot NO$ hergestellt zu haben, doch sind seine Angaben unklar und sicher unzutreffend. Erst Manchot[324, 379, 447, 536, 537]) hat in einer Reihe von Untersuchungen die Verhältnisse, die hier obwalten, aufgeklärt.

Um die beim Zusammentreffen von Ferrosalzen mit Stickoxyd eintretenden Erscheinungen möglichst klar zu schildern, soll hier die folgende Einteilung benutzt werden:

1. Absorption in neutralen wäßrigen Lösungen,
2. Absorption in sauren Lösungen,
3. Absorption in organischen Lösungsmitteln,
4. Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung,
5. Die festen Verbindungen.

1. Absorption in neutralen wäßrigen Lösungen.

Über die Absorption des Stickoxydes in Ferrosalzlösungen sagen die älteren Versuche aus, daß bei steigender $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration die absorbierte Gasmenge zunimmt. Das Gas läßt sich im Vakuum oder durch einen indifferenten Gasstrom wieder austreiben. Bei erhöhter Temperatur findet eine nicht zu vernachlässigende Reduktion des NO zu N_2O und N_2 und Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ statt, und diese konnte auch nach längerer Zeit bei Zimmertemperatur von Usher[353]) festgestellt werden*). Gay[142]) erkannte dann, daß die Absorption von Temperatur und Druck abhängig ist; sie steigt stark mit abnehmender Temperatur und steigendem Druck an; auch das Anion spielt eine gewisse Rolle. Außerdem fand er, daß immer viel weniger als 1 NO auf 1 $Fe^{\cdot\cdot}$ gelöst wird. Dagegen ergab die quantitative Untersuchung von Hüfner[335]) bei sehr kleinen Eisenkonzentrationen (bis etwa 0,0036 Mole im Liter) eine Löslichkeit von etwas mehr als 1 NO auf 1 $Fe^{\cdot\cdot}$. Da die hier auftretenden Verbindungen stets im Höchstfall 1 NO auf 1 $Fe^{\cdot\cdot}$ enthalten (s. unten), muß der Mehrgehalt an NO in den sehr verdünnten Lösungen auf die

*) Nach Untersuchungen von Cambi und Clerici[676]) nehmen die Nebenreaktionen

$$1)\ 2\,Fe(NO)^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + N_2O + H_2O \text{ und}$$
$$2)\ 2\,Fe(NO)^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + {}^1/_2\,N_2 + NO + H_2O$$

unter Umständen bedeutenden Umfang an. In einer mit NO gesättigten $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung erfolgt nach Alkalizusatz die Reaktion 1 quantitativ; in saurer Lösung findet (neben der umkehrbaren NO-Abgabe) vorwiegend Reaktion 2 statt und nur sekundär auch 1. In Gegenwart von $Ag^{\cdot}$ vollzieht sich in alkalischer und neutraler Lösung auf Grund der Reaktion 1 die Bildung von $Ag_2N_2O_2$ (Hyponitrit) in erheblicher Menge. Vgl. auch [712]).

Eigenlöslichkeit des Stickoxydes zurückgeführt werden. Bei Eisenkonzentrationen, die größer sind als 0,003 Mol im Liter, ist nach den Befunden Manchots die Absorption bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ziemlich unabhängig von der Konzentration, wenn man die aufgenommene Menge NO in Molen auf 1 Atom Eisen ausdrückt. Bei stärkeren $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen dagegen wirkt diese absorptionsvermindernd, eine Erscheinung, die man allgemein bei der Löslichkeit von Gasen in Salzlösungen kennt.

Die hier gemachten Ausführungen werden am besten erläutert durch einige Zahlen, die den Messungen Manchots entnommen sind. Die erste Tabelle zeigt das Anwachsen der NO-Absorption mit dem Druck, die zweite ihr Fallen mit der Temperatur, die dritte die Unabhängigkeit der Absorption mit der $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration bei kleinen Konzentrationen und die aussalzende Wirkung bei höheren Konzentrationen. In den Tabellen bedeuten t = Temperatur in ^{0}C, p = Druck in mm Hg, c = Fe-Konzentration in Molen und Lit. NO/1 At. Fe = die auf ein Mol Eisensalz gelöste Menge NO in Litern, die theoretisch für ein Mol 22,4 l betragen würde.

$FeCl_2$, c = 0,03

t	p	Lit. NO / 1 At. Fe
0,5	259	12,1
	750	17,1
	1743	21,2
	2006	21,8

$FeSO_4$, c = 0,03

t	p	Lit. NO / 1 At. Fe
0	330	13,7
	461	16,4
	620	17,0
13	176,5	5,7
	339	9,5
	601	12,6
25	350	5,3
	451	6,2
	690	8,5

$FeSO_4$, t = 18^0

c	p	Lit. NO / 1 At. Fe
0,0031	681	11,4
0,0063	679	10,9
0,01	681	10,4
0,025	681	11,2
0,03	678	11,0
0,05	682	11,4
0,149	678	10,9
0,363	681	10,6
0,688	677	9,8
0,911	684	9,9

Diese Ergebnisse deutete Manchot folgendermaßen: Bei der Absorption von NO in $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösungen findet eine umkehrbare Reaktion statt:

$$\text{Ferrosalz} + \text{Stickoxyd} \rightleftarrows \text{Ferrostickoxydsalz}.$$

Es besteht aber ein Grenzwert bei der Stickoxydbindung, der niemals überschritten wird und 1 Mol NO auf 1 Mol Ferrosalz beträgt. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß in wäßriger Lösung die Verbindung $Fe(NO)X_2$ entsteht, die mehr oder weniger in ihre Komponenten dissoziiert ist. Diese Dissoziation ist von Manchot genauer untersucht worden. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu

$$K = \frac{[NO][Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe(NO)^{\cdot\cdot}]},$$

wobei stets Konzentrationen in wäßriger Lösung gemeint sind. Nun kann man [NO] proportional dem Partialdruck des Stickoxydes, für $[Fe(NO)^{\cdot\cdot}]$ das auf 1 Mol Ferrosalz gebundene Stickoxydvolumen v in Litern setzen. Dann ergibt sich der Wert für $[Fe^{\cdot\cdot}]$ zu 22,4—v. Dadurch erhält man

$$K = P\frac{22,4 - v}{v},$$

wobei P der Partialdruck des Stickoxydes ist. Die Konstanz konnte bei Temperaturen von —5,0^0 bis 25^0 bestätigt werden, wenn die angewandten Drucke nicht zu extrem nach oben oder unten lagen. Die nachstehende Tabelle gibt die

ermittelten Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die Messungen wurden an verdünnten Ferrosulfat- und Ferroammoniumsulfatlösungen (0,023—0,03 molar) vorgenommen:

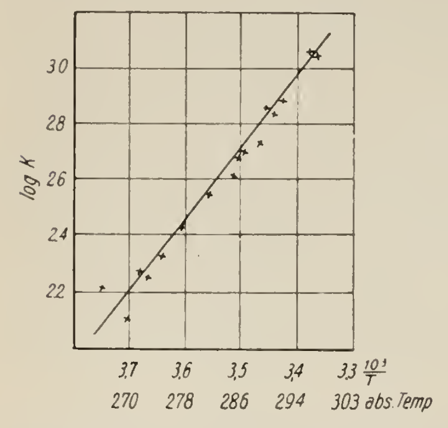


Fig. B 31. Temperaturabhängigkeit des NO-Druckes von $[Fe(NO)]^{\cdot\cdot}$-Lösungen.

Temperatur in °C	K	Temperatur in °C	K
—5,0	162,9	13,0	481,3
—2,5	132,8	13,9	497,9
—0,5	193,6	16,2	541,9
0	186,8	18,0	720
2,1	216,2	18,6	703,7
4,8	279,5	19,6	778,1
8,5	362,2	25,0	1150
11,9	422,4	25,5	1150

Die Richtigkeit der gefundenen Werte läßt sich mit Hilfe der van't Hoffschen Formel

$$Q = \frac{4{,}571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\log K_1 - \log K_2)$$

prüfen, nach der log K proportional 1/T sein und Q mit der experimentell ermittelten Wärmetönung der Reaktion übereinstimmen muß. Wie Fig. B 31 zeigt, liegen die gefundenen K-Werte auf einer Geraden, wenn man 1/T als Abszisse und log K als Ordinate aufträgt. (Manchot[324, 379, 536, 537]).

Die berechnete Wärmetönung beträgt etwa 11,9 kcal. Experimentell wurde die Wärmetönung von Gay[223]) ermittelt, indem er die Temperaturerhöhung beim Einleiten von Stickoxyd in eine Ferrosalzlösung bestimmten Gehaltes maß. Die für 1 Mol Ferrosalz umgerechneten Zahlen betragen 10,14 kcal für $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 10,5 kcal für $FeSO_4$ und 10,7 kcal für $FeCl_2$. Da Gay in zehnmal konzentrierteren Lösungen als Manchot gearbeitet hat und außerdem feststellte, daß die entwickelte Wärmetönung mit der Verdünnung etwas zunahm, so ist die Übereinstimmung der berechneten und bestimmten Wärmetönung eine völlig befriedigende.

2. Absorption in sauren Lösungen.

Setzt man zu einer Ferrosalzlösung allmählich eine Säure (Schwefel-, Salz- oder Bromwasserstoff-Säure) hinzu, so nimmt das Bindungsvermögen des Stickoxydes bei sonst gleichen Bedingungen von Druck, Temperatur oder Konzentration des Ferrosalzes zunächst ab. Dies ist dieselbe Erscheinung wie die „aussalzende", löslichkeitsvermindernde Wirkung hoher Eisenkonzentration auf das ungebundene Stickoxyd. Überschreitet aber die Konzentration der Säure 1,5 Mol im Liter, so nimmt das Bindungsvermögen der Lösungen wieder zu, um bald den Wert in wäßriger Lösung zu überschreiten. Als Grenzwert tritt auch hier 1 Mol Stickoxyd auf 1 Mol Ferrosalz auf. Dabei schlägt die Farbe bei Schwefelsäure von braun in kirschrot, bei Salzsäure in grün um (Manchot[324, 379, 447]), Merry[428]), Kohlschütter[304, 336])). Die Fig. B 32 gibt

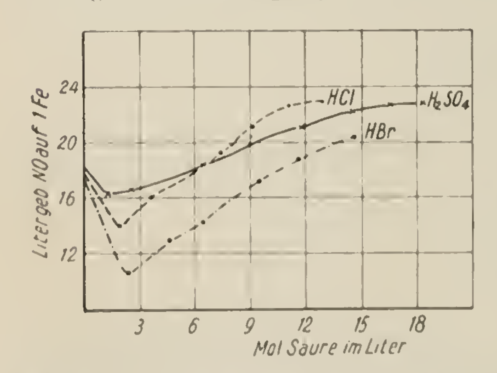


Fig. B 32. Abhängigkeit der NO-Absorption vom Säuregehalt bei 0°.

das Verhalten in saurer Lösung anschaulich wieder. Ähnliche Erscheinungen wie bei der Schwefelsäure finden wir bei der Selensäure (Manchot und Linckh[537]); auch hier schlägt die Farbe bei Zusatz von Selensäure zu Ferro-Stickoxyd-selenat von braun zu kirschrot um. Nur sind hier die Verhältnisse wegen auftretender Nebenreaktionen nicht so übersichtlich.

Diese Ergebnisse zwingen zu der Anschauung, daß in stark sauren Lösungen anders aufgebaute Verbindungen entstehen als in wäßrigen. Wie wir weiter unten sehen werden, deckt sich diese Anschauung auch mit dem sonstigen physikalisch-chemischen Verhalten.

Moser und Herzner[538]) haben im System $FeSO_4$—H_2SO_4—H_2O die Linien gleicher Absorptionsfähigkeit für NO bei Zimmertemperatur bestimmt. Sie sind in Fig. B 33 als ausgezogene Linien aufgetragen. Es absorbiert 1 ccm der einzelnen

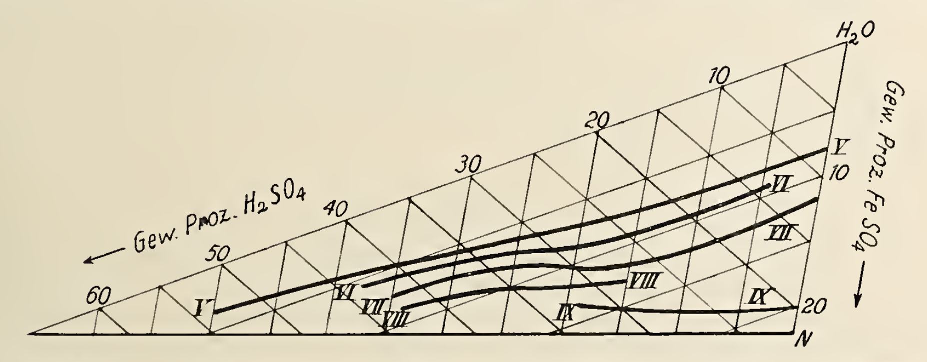


Fig. B33. Linien gleicher NO-Absorption in schwefelsauren $FeSO_4$-Lösungen.

Lösungen bei ungefährem Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur auf Linie V ca. 4,1 ccm NO, auf VI ca. 5,1 ccm NO, auf VII ca. 6,2 ccm NO, auf VIII ca. 7,3 ccm NO und auf IX ca. 8,3 ccm NO. Aus der Figur ist außerdem zu ersehen, daß bei Anwachsen der Schwefelsäurekonzentration die Aufnahme des Stickoxydes auch wächst. Die von Manchot angegebene Abnahme der Stickoxydabsorption bei geringen Schwefelsäurekonzentrationen hat Moser nicht gefunden, wahrscheinlich, weil die angewandte Methode zu grob war. Andererseits sieht man, daß man um so mehr Schwefelsäure braucht, je verdünnter die Ferrosulfatlösung ist, um den gleichen Absorptionswert zu erhalten.

Die Absorption von NO in neutralen oder sauren Lösungen ist des öfteren zur gasanalytischen Bestimmung von NO angewandt worden (Klemenc und Bunzl[503]), Moser[538]), Morris[610])).

3. Absorption in organischen Lösungsmitteln.

Nachdem bereits von Graham[14]) das sehr beträchtliche Lösungsvermögen alkoholischer Ferrochloridlösungen für NO festgestellt war, haben Manchot und Huttner[379]) untersucht, wie sich in organischen Lösungsmitteln, in denen sich Stickoxyd meist leichter löst als in Wasser, die Verbindungsfähigkeit mit Ferrosalzen gestaltet. Sie fanden, daß zwar die Aufnahmefähigkeit bei gleichem Druck und Temperatur größer ist als in den entsprechenden wäßrigen Lösungen, daß aber niemals mehr als 1 Mol NO auf 1 Mol Ferrosalz absorbiert wird. Die nachstehende Tabelle gibt die angewandten Lösungsmittel, die gebundene Menge NO und die Farbe der Lösung wieder.

Absorption von NO an $FeCl_2$ in organischen Lösungsmitteln.
Temperatur = 0° C.

Lösungsmittel	Mole $FeCl_2$ auf 1000 ccm	NO auf 1 Fe (Lit.)	Druck in mm	Farbe
Alkohol	0,0102	22,2	752	schwarzgrün
Benzoesäure-Äthylester	0,0292	22,5	752	dunkelgrün
Benzoesäure-Äthylester	0,0667	22,6	756	„
Essigsäure-Äthylester	0,0154	22,2	744	„
Malonsäure-Äthylester	0,0571	22,8	737	„
Aceton (trocken)	0,0193	22,2	752	„
Aceton (trocken)	0,0302	21,9	737	„
Pyridin (nicht wasserfr.).	0,0224	22,6	753	rotbraun
Pyridin (nicht wasserfr.).	0,0229	22,4	753	„

Die Farbe ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Pyridins dunkelgrün, und zwar von derselben Art, wie in stark salzsaurer Lösung.

Auch Ferroselenat in 90proz. Alkohol gibt den obigen ähnliche Absorptionswerte (Manchot und Linckh[537]).

4. Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung.

Schon die Farbe der verschiedenen gelösten Ferro-Stickoxyd-Verbindungen zeigt, daß wir es mit mindestens 3 Reihen von Verbindungen zu tun haben, einer braunen, die in wäßrigen Lösungsmitteln auftritt, einer grünen, die in organischen und stark salzsauren Lösungsmitteln vorhanden ist, und schließlich einer kirschroten, die in konz. Schwefelsäure und Selensäure existiert.

Die braunen Verbindungen enthalten ein Kation von der Form $Fe(NO)^{\cdot\cdot}$. Das geht daraus hervor, daß es bei Überführungsversuchen zur Kathode wandert (Manchot[447]), Merry[428])). Dieser Komplex muß ziemlich fest gebunden sein, denn Merry konnte zeigen, daß durch Ammonoxalat kein Eisen gefällt wird. Andererseits bildet das $Fe(NO)^{\cdot\cdot}$ eine Reihe von sehr unbeständigen schwerlöslichen Salzen, von denen Manchot auch einige isolieren konnte (s. weiter unten). Dagegen wird der Komplex sofort zerstört, wenn dem Eisen die Möglichkeit gegeben wird, andere Radikale zu Komplexen zu binden; bzw. das Eisen absorbiert kein NO, wenn solche Komplexsalze schon vorliegen. Komplexe Cyanide, bei denen 6 CN′ im Komplex vorhanden sind, ebenso das Tri-α-dipyridyl-Ferrosalz, $Fe(C_{10}H_8N_2)_3X_2$, sind zur Absorption nicht mehr fähig. Ist dagegen eins der im Metallkern mit dem Eisen verbundenen 6 Radikale weniger fest gebunden als die anderen, wie es in den Salzen des Ferro-Pentacyan-ammins der Fall ist, so ist das Additionsvermögen gegenüber Stickoxyd noch vorhanden (Manchot[447])). (Näheres siehe bei Nitroprussidverbindungen.)

Die Ferro-Stickoxyd-Verbindungen leiten den elektrischen Strom weniger gut als Ferroverbindungen gleicher Konzentration (Zimmermann[314])), wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist. Dabei bedeuten Λ_1 die molekulare Leitfähigkeit von $FeSO_4$, Λ_2 die molekulare Leitfähigkeit von $FeSO_4$ bei Atmosphärendruck und 25° mit NO gesättigt, und $\Lambda_1—\Lambda_2$ die Differenz beider. Die Messungen wurden bei 25° vorgenommen.

Mol $FeSO_4$ Lit.:	0,0625	0,0312	0,0106	0,00531
Λ_1:	103,30	120,64	139,46	166,14
Λ_2:	94,29	110,78	123,65	148,61
$\Lambda_1—\Lambda_2$:	9,01	9,86	15,81	17,53

Die salzsauren und organischen Lösungen des Ferro-Stickoxydes, die eine grüne Farbe besitzen, scheinen wenigstens zum Teil das Ferro-Stickoxyd als Anion zu enthalten; denn Merry[428, 447]) zeigte, daß bei Überführungsversuchen die grüne Lösung zur Anode wandert. Wie dieser Komplex aufgebaut ist, ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt (vgl. auch Kohlschütter und Kutscheroff[336]), Kohlschütter und Sazanoff[392])). Schlesinger und van Valkenburgh[670]) nehmen an, daß beim Übergang der braunen in die grüne Reihe eine Dehydratation stattfindet.

Auch die Konstitution des kirschroten Salzes, das in konz. Schwefelsäure beständig ist und auch von Manchot und Huttner[379]) im festen Zustande erhalten werden konnte, kennt man noch nicht. Aus Überführungsversuchen ergab sich nach Manchot[447]) keine Entscheidung.

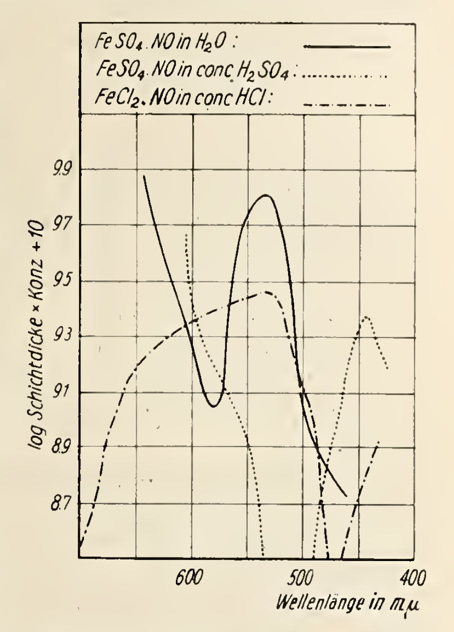


Fig. B 34. Absorptionsspektrum der Ferro-Stickoxydverbindungen nach Manchot.

Die Verschiedenheit der 3 Reihen konnte durch Ausmessung der Absorptionsspektren bestätigt werden (Manchot und Linckh[588])). In Fig. B 34 sind die drei verschiedenen Typen aufgezeichnet. Wie man sieht, haben sie ein gänzlich verschiedenes Absorptionsgebiet. Dem Absorptionsspektrum des $FeSO_4 \cdot NO$ in H_2O ist fast identisch das von $FeSeO_4 \cdot NO$ und $FeCl_2 \cdot NO$ in H_2O. Ebenso sind die Absorptionsspektren von $FeCl_2 \cdot NO$ in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln gleich dem in konz. Salzsäure. Schlesinger und Salathe[518]), die ebenfalls die Verschiedenheit der Absorptionsspektren von $FeSO_4 \cdot NO$ in Wasser und konz. Schwefelsäure feststellten, fanden außerdem, daß die braune Verbindung bis zu 45 Proz. H_2SO_4 vorherrscht; zwischen 45 und 70 Proz. ist eine Mischung der braunen und kirschroten vorhanden; von da ab liegt in der Hauptsache die letzte Verbindung vor. Diese ist im übrigen identisch mit dem von Raschig aus Ferrosulfat, konz. Schwefelsäure, Natriumnitrit und Quecksilber hergestellten sogenannten Ferro-Nitrosisulfonat, wie aus dem Verlauf der beiden Absorptionsspektren zu ersehen ist (s. Fig. B 35).

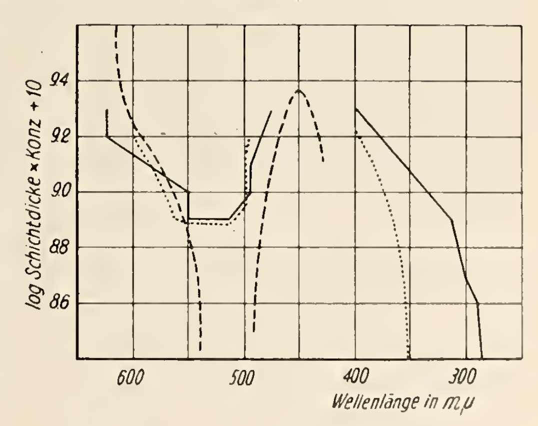


Fig. B 35. Absorptionsspektrum von $FeSO_4 \cdot NO$ in conc. H_2SO_4:

——————— nach Schlesinger
- - - - - - - - nach Manchot
··········· „Ferro-Nitrosisulfonat".

Daß die Absorptionsmessungen von Manchot und Linckh[588]) und von Schlesinger und Salathe[518]) in ihrem allgemeinen Verlauf übereinstimmen, geht aus der Fig. B 35 hervor, in der die Messungen von Manchot an $FeSO_4 \cdot NO$ in konz. H_2SO_4 mit eingezeichnet sind.

Schlesinger und van Valkenburgh[670]), die neuerdings auch Absorptionsspektren von $FeCl_2 \cdot NO$ in verd. und absolutem Alkohol und von $FeHPO_4 \cdot NO$ in Phosphorsäurelösungen gemessen haben, sind der Ansicht, daß beim Übergang der braunen Verbindungen in die roten eine Dehydratation stattfindet.

5. Die festen Verbindungen.

Ältere Angaben von Thomas[221, 229, 235, 250]) über die Herstellung von festen Ferro-Stickoxyd-Verbindungen stehen mit neueren Erfahrungen*) so sehr im Widerspruch, daß ihre Richtigkeit bezweifelt werden muß. Die Darstellung dieser Stoffe hat wegen ihrer großen Zersetzlichkeit bisher erhebliche Schwierigkeiten bereitet, doch gelang es besonders Manchot, einzelne kristallisiert zu erhalten.

Ferro-Stickoxyd-sulfat, $2\,FeSO_4 \cdot NO \cdot 13\,H_2O$, entsteht, wenn man zu der konz. wäßrigen Lösung von Ferro-Stickoxyd-sulfat Alkohol hinzufügt, in braunschwarzen, glänzenden Kristallen. Manchot sieht sie als eine Doppelverbindung von $FeSO_4 \cdot NO \cdot 6\,H_2O$ mit $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ an[379]). Der Wassergehalt ist nicht ganz sicher.

Ferro-Stickoxyd-sulfat, $FeSO_4 \cdot NO$, erhält man, wenn man Ferro-Stickoxyd-sulfat-Lösung unter Stickoxyd in konz. Schwefelsäure eintropfen läßt. Dabei fällt nach einiger Zeit ein roter Niederschlag aus, der aus kleinen, dicken Kristallblättchen besteht. Ob diese Verbindung außer Ferrosulfat und Stickoxyd noch Schwefelsäure enthält, ist nicht angegeben[379]), da bei der Analyse nur das Verhältnis von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu NO bestimmt wurde.

Ferri-Stickoxyd-sulfat [379]) siehe bei Ferrisalzen, S. B 337.

Ferro-Stickoxyd-selenat, $FeSeO_4 \cdot NO \cdot 4\,H_2O$, konnten Manchot und Linckh[537]) darstellen, indem sie eine mit NO gesättigte $FeSeO_4$-Lösung mit NO-gesättigtem Alkohol unter Eiskühlung langsam vermischten und längere Zeit stehen ließen. Die Verbindung besteht aus kleinen, braunschwarzen Doppelpyramiden. Man kann sie auffassen als ein Ferroselenat, $FeSeO_4 \cdot 5\,H_2O$, in dem 1 H_2O durch NO ersetzt ist, also ähnlich wie bei $2\,FeSO_4 \cdot NO \cdot 13\,H_2O$, bei dem ebenfalls Ersatz eines Mol Wasser des $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ durch NO stattgefunden hat.

Ferro-Stickoxyd-phosphat, $FeHPO_4 \cdot NO$, erhält man nach Manchot[447]) aus $FeCl_2$, gelöst in Alkohol, und $(NH_4)_2HPO_4$, gelöst in Wasser, innerhalb einer Stickoxydatmosphäre. Zur Darstellung sind möglichst tiefe Temperaturen notwendig (etwa —15°). Schmelzpunkt +16°. (Siehe auch Bellucci[448]).)

Ferro-Stickoxyd-sulfid, Nitrososchwefeleisen, hat Rosenberg[319a, 380]) ein Produkt genannt, das beim Behandeln einer in der Kälte mit NO gesättigten $FeCl_2$-Lösung mit Alkalipolysulfidlösung (am besten Na_2S_3) als schwarzbraune amorphe Masse entsteht, die lufttrocken noch etwas Wasser enthält, bei 75° im Vakuum aber wasserfrei wird. Die Zusammensetzung liegt je nach Art der Darstellung zwischen $Fe(NO)_2S_3$ und $Fe(NO)_2S_4$. Es wird in der Hitze — auch von heißem Wasser — zersetzt, ist aber in der Kälte auch gegen Säuren ziemlich beständig. Das feuchte Produkt wird von Alkalien und Alkalisulfidlösungen in eine der Roussinschen Verbindungen (s. S. B 105) übergeführt, weswegen Rosenberg sie als deren Muttersubstanz ansieht; ihre Einheitlichkeit ist höchst zweifelhaft.

Ferro-Stickoxyd-xanthogenat, $Fe(NO)_2(S \cdot C \cdot S \cdot OC_2H_5)_2$, wurde von Manchot und Davidson[665]) dargestellt, indem sie Ferrosulfat, gelöst in 50prozentigem Alkohol, mit NO sättigten und innerhalb einer NO-Atmosphäre mit

*) Vgl. auch Bellucci[448]).

einer Kaliumxanthogenatlösung zusammenbrachten. Aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, besteht es aus fast schwarzen Kristallen. Es ist verhältnismäßig beständig, in Wasser unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, weniger in Aceton, Äthyl- und Methylalkohol. Die Gefrierpunktsbestimmung in Benzol ergab normales Molekulargewicht. Durch verd. H_2SO_4 wird es unter NO-Abgabe zersetzt. Die benzolische Lösung ist autoxydabel.

Ferro-Stickoxyd-pentamminsalze, $[Fe(NO)(NH_3)_5]X_2$. Von Weitz und Müller[552]) wurden das Chlorid und Nitrat aus ammoniakalischen Ferrosalzlösungen bei Gegenwart von viel Ammonsalz durch Einleiten von NO in schwarzbraunen Kristallen gewonnen. Ein entsprechendes Sulfat konnte nicht erhalten werden.

Nitroso-Eisensulfide und -thiosulfate.

(Roussinsche Verbindungen).

Durch Wechselwirkung wäßriger Lösungen von Ferrosulfat, Kaliumnitrit und Ammoniumsulfid erhielt Roussin[87]) eine schwarze, gut kristallisierte Verbindung, deren Analyse zu einer sehr verwickelten Formel führte. Mit diesem „Roussinschen Salz" haben sich später eine große Anzahl von Forschern beschäftigt, so Porczinsky[102]), Rosenberg[121, 144, 319a, 380]), Demel[139]), Pawel[143, 155]), Marchlewski und Sachs[194]), Hofmann und Wiede[222, 230]) und Marie und Marquis[228]). Die älteren von ihnen kamen bei ihren Analysen aber zu sehr stark voneinander abweichenden Formeln. Insbesondere hatten, wie Pawel[143]) zeigen konnte, seine Vorgänger den Alkaligehalt des Roussinschen Salzes übersehen. In einer späteren Untersuchung hat Pawel[155]) für diese Verbindung eine neue Formel

$$Me^{I}Fe_4(NO)_7S_3 \cdot aq$$

aufgestellt, die dann von Marchlewski und Sachs[194]) bestätigt wurde. Gleichzeitig konnten diese den Nachweis führen, daß die älteren Forscher durch mangelnde Reinheit ihres Materials zu unrichtigen Analysenresultaten gekommen waren. Die Pawelsche Formel, wonach die schwarzen Roussinschen Verbindungen als Salze einer Säure

$$H[Fe_4(NO)_7S_3]$$

zu betrachten sind, ist dann später in zahlreichen Untersuchungen bestätigt worden, insbesondere durch Bellucci und seine Mitarbeiter[312]), bei denen auch eine kritische Übersicht der älteren Arbeiten zu finden ist.

Aus den „schwarzen" Salzen entstehen beim Behandeln mit Alkalilaugen sehr unbeständige Salze von der Formel

$$Me^{I}_2Fe_2(NO)_4S_2,$$

die eine rote Farbe besitzen[87, 155, 319a, 380]).

Eng zu den letzten gehören die zuerst von Hofmann und Wiede[222]) hergestellten Verbindungen, die an Stelle des Schwefels das Radikal S_2O_3'' enthalten:

$$Me^{I}Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2.$$

Sie sollen ebenfalls hier nach den Sulfiden besprochen werden. Für die ältere Geschichte aller dieser Stoffe sind aufschlußreich die Abhandlungen von Rosenberg[319a, 380]).

Untersuchungen zur Ermittelung der Konstitution dieser Salze wurden in neuerer Zeit zahlreich durchgeführt, so von Bellucci[312, 323, 333, 334, 352, 450a], Cambi[332, 351, 367, 586, 612], Rosenberg[380], Manchot[589, 590, 591, 614, 615, 639] und Reihlen[603, 638].

Im folgenden werden zunächst die Darstellungsweisen und die Eigenschaften der drei Salzreihen besprochen werden, worauf die Untersuchungen über die Konstitution aller Verbindungen folgen.

Eisen-heptanitroso-sulfosäure, $H[Fe_4(NO)_7S_3]$ und ihre Salze.

Bildung und Darstellung. Die Salze der Eisen-heptanitroso-sulfosäure wurden zuerst durch Wechselwirkung von Alkalinitriten, Alkalisulfiden und Ferrosalz erhalten. Um das Kaliumsalz, aus dem man dann durch doppelte Umsetzung im allgemeinen die anderen darstellen kann, zu gewinnen, arbeitet man am besten nach einer Vorschrift von Pawel[155]): Zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser werden 400 ccm einer Kaliumsulfidlösung, die aus 44 g KOH und H_2S hergestellt ist, hinzugefügt, abermals zum beginnenden Kochen erhitzt und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 159 g Ferrosulfathydrat in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahl und unter stetem Umrühren zufließen gelassen, worauf die Mischung ins heiße Wasser gesetzt und möglichst oft während einer halben Stunde geschüttelt wird. Man filtriert dann vom entstandenen Eisenhydroxyd und Schwefel ab, gibt ein wenig KOH hinzu und läßt kristallisieren.*) Zur Reinigung kann man aus Alkohol umkristallisieren.

Synthetisch aus Ferrosalz, Stickoxyd und einem Sulfid sind ebenfalls die Salze der Eisen-heptanitroso-sulfosäure zu erhalten. Sättigt man eine Ferrosalzlösung mit NO, versetzt mit Natriumsulfid, erhitzt, filtriert und läßt langsam abdampfen, so kristallisiert das Natriumsalz aus (Porczynski[102]), Rosenberg[380])). Entsprechend kann man auch durch einfaches Einleiten von NO in eine Aufschlämmung von Ferrosulfid in Wasser bei Gegenwart von Ammoniak das Ammonsalz gewinnen (Hofmann und Wiede[222])). Dabei ist Zusatz von Ammoniak noch nicht einmal notwendig, da ein Teil des NO zu NH_3 reduziert wird. Statt des FeS kann man auch ein Gemenge von $Fe(OH)_2$, Wasser und CS_2 nehmen, aus dem beim Einleiten von NO auch das Ammonsalz entsteht (Hofmann und Wiede). Auch aus $Fe(NO)_4$ (s. „Nitrosyle", S. B 459) und KHS entsteht das Eisenheptanitrososulfosalz (Manchot und Enk[682])).

Die Salze der Eisen-tetranitroso-sulfosäure, $H_2[Fe_2(NO)_4S_2]$, wandeln sich leicht, besonders durch verdünnte Säuren, selbst schon durch Kohlensäure, in die Heptasalze um (Pawel[155])), und zwar nach folgender Gleichung:

$$4\,K_2Fe_2(NO)_4S_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$
$$= 2\,K[Fe_4(NO)_7S_3] + 2\,KHS + N_2O + 2\,K_2CO_3$$ (Rosenberg[380])).

Ein eleganter Aufbau der Heptasalze gelang Manchot[589]) durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Mischung von Tetrasalz und Ferrosulfat**). Dieser

*) In der von Bellucci und Venditori[312]) benutzten Arbeitsvorschrift, die der Pawelschen entsprechen soll, werden angegeben 35 g KNO_2 und das Kalium-hydrosulfid aus 44 g KOH; Rosenberg[380]) macht darauf aufmerksam, daß Pawels Angabe „35 g $NaNO_2$" wahrscheinlich ein Druckfehler ist, da an anderer Stelle steht: „30 g $NaNO_2$" in Übereinstimmung mit der Formel.

**) Eine ähnliche Reaktion mit $Fe^{\cdot\cdot}$ hatte auch Rosenberg[380]) durchgeführt.

Aufbau, der zur Konstitutionsaufklärung der Heptasalze diente (siehe S. B 116), verläuft quantitativ nach folgender Gleichung:

$$3\,K_2Fe_2(NO)_4S_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,NO = 2\,K[Fe_4(NO)_7S_3] + 2\,K_2SO_4.$$

Ester von $H[Fe_4(NO)_7S_3]$ konnten nicht erhalten werden (Pawel[155]), Hofmann, Wiede[222])).

Allgemeine Eigenschaften. Die Salze der Eisen-heptanitroso-sulfosäure stellen gut kristallisierte, schwarzglänzende Stoffe dar. Im allgemeinen sind sie in kaltem Wasser wenig, in heißem etwas leichter löslich. In Alkohol, Äther und Aceton lösen sie sich sehr leicht auf, dagegen sind sie in Benzol und Chloroform unlöslich.

Versuche, das *Molgewicht* des Roussinschen Salzes zu bestimmen, sind mehrfach unternommen worden. Für das Kaliumsalz fanden Marchlewski und Sachs[194]) aus der Siedepunktserhöhung in Äther ein solches von etwa 571, während die einfache Formel, $K[Fe_4(NO)_7S_3]$, 569 verlangt; Bellucci und Carnevali[333]) konnten im Gegensatz dazu keine konstanten Zahlen bei diesen Bestimmungen erhalten, weil in Äther das Salz sich leicht zersetzt. Diese Bestimmungsmethode dürfte also nicht streng beweisend für die einfache Formel der Eisen-heptanitroso-sulfosäure sein. Molekulargewichtsbestimmungen in Wasser deuten darauf hin, daß das Salz monomolekular ist und in zwei Ionen $Me^{\cdot}$ und $[Fe_4(NO)_7S_3]'$ zerfällt[333]). Das zeigen deutlich die nachstehenden Tabellen:

Gefrierpunktserniedrigung des Na-Salzes.

Proz.	Δ	Molgew.	Theor. für $^1/_2\,Na[Fe_4(NO)_7S_3]$
1,717	0,11	288,9	276
1,988	0,14	262,7	

Siedepunktserhöhung des K-Salzes.

Proz.	Δ	Molgew.	Theor. für $^1/_2\,K[Fe_4(NO)_7S_3]$
1,089	0,032	293,6	284,8
2,073	0,04	269,9	

Merkwürdigerweise ergaben auch ebullioskopische Bestimmungen in Aceton am Na-Salz und kryoskopische in Nitrobenzol am K-Salz Werte, die $^1/_2\,[Fe_4(NO)_7S_3]R$ entsprechen [333]).

Daß die Roussinschen Salze sehr wahrscheinlich monomolekular sind, ersieht man auch aus der *Leitfähigkeit* des Natriumsalzes, die sehr ähnlich der von CH_3COONa und NaH_2AsO_4 ist und folgende Werte bei 25° hat (v = Anzahl Liter, in dem 1 Mol gelöst ist, μ = molare Leitfähigkeit[333])):

v :	32	64	128	256	512	1024
μ_{25^0}:	64,3	65,6	67,2	68,8	71,6	74,0

Über die *Absorptionsspektra* vgl. S. B 117.

Chemisches Verhalten. Die Salze der Eisen-heptanitroso-sulfosäure sind verhältnismäßig recht beständige Stoffe. An Luft halten sie sich lange und geben nur sehr langsam etwas NO ab. Beim Erhitzen erfolgt schnelle Zersetzung unter Bildung von H_2O, NO, N_2, $(NH_4)_2SO_4$, FeS, Eisenoxyden und Me_2SO_4.

Gegen Reduktionsmittel, wie Hydrazin, Hydroxylamin, Formalin, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, sind die Salze beständig, nur unterphosphorige Säure greift unter Bildung von N_2O an. Starke Oxydationsmittel zerstören sie völlig, wobei auf ein Mol 26 Atome Sauerstoff verbraucht werden [334]):

$$K[Fe_4(NO)_7S_3] + 26\,O = KNO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Fe(NO_3)_3.$$

Während schwach alkalische Lösungen Umwandlung in die Eisen-tetranitroso-sulfosäure hervorrufen und schwache Säuren, wie Essigsäure, gar nicht ein-

wirken, werden die Roussinschen Salze von starken Säuren und Basen zersetzt, wobei folgende Zersetzungsprodukte auftreten [352]):

In saurer Lösung:		In alkalischer Lösung:	
4 Fe	als $Fe^{\cdot\cdot}$	4 Fe	als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$
7 N	als NO (4 Atome) und N_2O (3 Atome)	7 N	als N_2O
3 S	als H_2S	3 S	als S''.

Die beiden Reaktionen gehen also nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$2\,K[Fe_4(NO)_7S_3] + 18\,HCl = 8\,FeCl_2 + 8\,NO + 3\,N_2O + 6\,H_2S + 2\,KCl + 3\,H_2O$$

$$2\,K[Fe_4(NO)_7S_3] + 10\,KOH = 4\,Fe_2O_3 + 7\,N_2O + 6\,K_2S + 5\,H_2O.$$

Bei Behandlung der Lösungen mit $Ag^{\cdot}$ in der Kälte bildet sich $Ag_2N_2O_2$ (Cambi [367, 586, 612])); mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ vollzieht sich die Reaktion

$$(Fe_4(NO)_7S_3)' + 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 3\,S'' + 7\,Fe^{\cdot\cdot} + 7\,NO$$ (Cambi);*)

mit S'', Gerbsäure und den Eisencyaniden treten die typischen Eisenreaktionen nicht ein.

Die einzelnen Salze:

$H[Fe_4(NO)_7S_3]$. Die freie Säure wird erhalten, wenn man das Natriumsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei fällt sie als amorphe, in Wasser, Alkohol und Äther schwerlösliche, aber in CS_2 und $CHCl_3$ lösliche Masse aus, die sich leicht zersetzt und in $Fe[Fe_4(NO)_7S_3]_2$ übergeht (Pawel [155])).

$Na[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot 2\,H_2O$ kann entweder aus Natriumnitrit, Natriumsulfid und Ferrosulfat (s. oben) oder durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit Natriumcarbonat gewonnen werden. Es besteht aus langen, schwarzen, samtglänzenden, monoklinen Nadeln. Es ist das einzige Salz, das in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist (Pawel [143]), Bellucci und Venditori [312])). Gefrierpunkte und Leitvermögen der Lösungen s. S. B 107.

$K[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$. Darstellungsweise siehe S. B 106. Das Salz besteht aus schwarzen, diamantglänzenden, monoklinen Kristallen. In kaltem Wasser löst es sich schwer, während es in siedendem leichter löslich ist (Pawel [143]), Bellucci und Venditori [312]), Marchlewski und Sachs [194])). Wasserfrei soll man das Salz erhalten, wenn es aus einer Lösung von $N_2H_4 \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$ und KCl hergestellt wird (Bellucci und Cecchetti [323])). Über Gefrierpunkte der Lösungen s. S. B 107.

$Rb[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$ wurde von Pawel [155]) und Hofmann und Wiede [222]) durch Wechselwirkung des Natriumsalzes der Eisen-heptanitroso-sulfosäure und eines Rubidiumsalzes als schwerlösliches, mattschwarzes kristallinisches Pulver dargestellt. Bellucci und Cecchetti [323]) beschreiben außerdem ein wasserfreies Salz.

$Cs[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$ ist wie das Rubidiumsalz gewonnen worden. Mattschwarzes, schwerlösliches Kristallpulver (Pawel [155]), Hofmann und Wiede [222])).

$Tl[Fe_4(NO)_7S_3]$ fällt als stahlgraues Kristallpulver bei der Wechselwirkung von $Tl^{\cdot}$- und $[Fe_4(NO)_7S_3]'$-Lösungen aus. Das Salz eignet sich besonders zur Identifizierung der Eisen-heptanitroso-sulfosäure, da es in Wasser recht wenig löslich ist (Hofmann und Wiede [222]), Bellucci und Cecchetti [323]));

*) Manchot und Lehmann [680]) bestreiten, daß alles N als NO entweicht.

Pawel[155]), Bellucci und Venditori[312]) sowie Marchlewski und Sachs[194]) hatten die Formel mit $1 H_2O$ angegeben.

$Ba[Fe_4(NO)_7S_3]_2$, $Ca[Fe_4(NO)_7S_3]_2$, $Mg[Fe_4(NO)_7S_3]_2$ wenig haltbar, etwas beständiger **$Pb[Fe_4(NO)_7S_3]_2$** (Pawel[155])); alle vier Salze sind schwarze Kristalle.

$Fe[Fe_4(NO)_7S_3]_2 \cdot 8 H_2O$ läßt sich entweder aus dem Bariumsalz und Ferrosulfat oder aus dem Natriumsalz durch kalte konz. Schwefelsäure darstellen (Pawel[155])).

$NH_4[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$ wird am besten aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Ammoncarbonat erhalten. Andere Bildungsweisen nach Hofmann und Wiede siehe S. B 106. Harte, diamantglänzende, monokline Kristalle, die in Wasser schwerlöslich sind und sich bei 80° zersetzen (Pawel[143, 155]), Hofmann und Wiede[222])).

$N_2H_4 \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$ wurde von Bellucci und Cecchetti[323]) durch Wechselwirkung von $Na[Fe_4(NO)_7S_3]$- und $N_2H_4 \cdot HCl$-Lösung in schwarzen Kriställchen dargestellt. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther sehr leicht, in Benzol und Chloroform nicht löslich.

$NH_2OH \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$ ist ebenso wie das vorige erhalten worden. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform[323]).

Außer diesen sind von Bellucci[323, 333]) noch folgende Salze in der gleichen Weise gewonnen worden:

$NH_2NHC_6H_5 \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$ (Phenylhydrazin); **$NH_2NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$** (Semicarbazid); **$C_5H_5N \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$** (Pyridin); **$C_6H_5NH_2 \cdot H[Fe_4(NO)_7S_3]$** (Anilin); **$C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2 H[Fe_4(NO)_7S_3]$** (Phenylendiamin); **$N(CH_3)_4 \cdot [Fe_4(NO)_7S_3]$** (Tetramethylammonium), triklin (Messungen von Zambonini), $d^{19}/_4 = 2{,}055$, sehr wenig löslich in Wasser und Äther, stark löslich in Aceton[333]); **$N(C_2H_5)_4 \cdot [Fe_4(NO)_7S_3]$**, (Tetraäthylammonium), triklin (Messungen von Zambonini), $d^{19}/_4 = 1{,}883$; Löslichkeit wie beim Tetramethylammoniumsalz[333]); **$[Co(NH_3)_6] \cdot [Fe_4(NO)_7S_3]_3$**, schwarzbraun; wenig löslich in Wasser, Benzol, Chloroform; löslich in Alkohol, Äther, Aceton[333]).

Eisen-tetranitroso-sulfosäure, $H_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ und ihre Salze.

Bildung und Darstellung. Läßt man auf ein Salz der Eisen-heptanitroso-sulfosäure vorsichtig Alkali im Überschuß einwirken, so zersetzt es sich teilweise unter Bildung sehr unbeständiger Salze von der Bruttozusammensetzung $Me^IFe(NO)_2S$. Die Reaktion geht nach der Gleichung

$$2 K[Fe_4(NO)_7S_3] + 4 KOH = 3 K_2[Fe_2(NO)_4S_2] + Fe_2O_3 + N_2O + 2 H_2O$$

vor sich (Pawel[155]), Rosenberg[380]), Bellucci und de Cesaris[334])). Vgl. die Umkehrung der Reaktion durch Säuren S. B 106.

Die Ester der Eisen-tetranitroso-sulfosäure können außer durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Jodäthyl (Pawel[143])) noch auf verschiedene andere Weise gewonnen werden. So stellten Hofmann und Wiede[222]) Äthylester und Phenylester durch Einwirken von Stickoxyd auf eine Mischung von Ferrosulfat-, Kaliumhydroxydlösung und Äthyl- (Phenyl-) Merkaptan her*). Mit dieser Reaktion haben sich neuerdings Reihlen und Friedolsheim[603, 638]) näher beschäftigt, die der Ansicht sind, daß sie (bei molekularen Mengen) in folgender Weise vor sich geht:

$$2 Fe(OH)_2 + HSC_2H_5 + 2 NO = Fe(NO)_2SC_2H_5 + Fe(OH)_3 + H_2O;$$

*) Weitere Bildungsreaktion des Phenylesters s. unten.

indem aber $Fe(OH)_3$ auf weiteres Äthylmerkaptan unter Rückbildung von $Fe(OH)_2$ und Bildung von Diäthylsulfid, $S_2(C_2H_5)_2$, reagiert, folgt die Endgleichung bei Überschuß von HSC_2H_5:

$$2\,Fe(OH)_2 + 4\,HSC_2H_5 + 4\,NO = 2\,Fe(NO)_2SC_2H_5 + 4\,H_2O + S_2(C_2H_5)_2.$$

Manchot und Gall[614, 615]) haben eine noch durchsichtigere Darstellungsweise der Ester von $H_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ aus Ferromerkaptid, $Fe(SC_2H_5)_2$, und NO aufgefunden. Dabei wird aus dem Eisenmerkaptid ein Merkaptidrest abgespalten und zugleich werden zwei NO angelagert. Während nun Manchot annimmt, daß der Merkaptidrest mit NO zu Nitrosylmerkaptid zusammentritt, also die Primärreaktion folgendermaßen aussieht:

$$Fe(SC_2H_5)_2 + 3\,NO = Fe(NO)_2SC_2H_5 + NO \cdot SC_2H_5,$$

hat Reihlen[638]) alsbald zeigen können, daß bei völligem Ausschluß von Luft nicht Nitrosylmerkaptid, sondern Diäthyldisulfid entsteht, und daß das erste sich bei Gegenwart von Spuren Luft aus dem Diäthyldisulfid und NO bildet, wonach die Primärreaktion

$$2\,Fe(SC_2H_5)_2 + 4\,NO = 2\,Fe(NO)_2SC_2H_5 + S_2(C_2H_5)_2$$

wäre.

Manchot und Gall[647]) haben jedoch nach weiteren Versuchen ihre erste Ansicht aufrechterhalten, während Manchot[681]) neuerdings zwar an der gegebenen Formulierung der Reaktion festhält, aber angibt, daß $NOSC_2H_5$ ein vielfach schnell zerfallendes Zwischenprodukt ist, so daß es scheinbar gegenüber dem daraus nach $2\,NOSR \rightarrow 2\,NO + R_2S_2$ entstehenden Disulfid zurücktreten kann.

Auch aus Eisentetranitrosyl, $Fe(NO)_4$, und Merkaptan bildet sich nach Manchot und Enk[682]) das Tetranitroso-Eisen-merkaptid.

Allgemeine Eigenschaften. Die Salze von $H_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ sind rote, kristallinische, in Wasser und Alkohol lösliche, in Äther, CS_2 und $CHCl_3$ unlösliche, sehr unbeständige Stoffe, die nur unter Lauge sich halten. Beim Erhitzen an Luft zerfallen sie explosionsartig. Die Ester sind beständiger. In neutraler und besonders in saurer Lösung wandeln sich die Salze, ebenso wie an der Luft, langsam in die der Eisen-heptanitroso-sulfosäure um. Gegen Reduktionsmittel sind sie einigermaßen beständig, während Oxydationsmittel schnell zersetzen:

$$3\,K_2[Fe_2(NO)_4S_2] + 24\,O_2 = 6\,KNO_3 + 2\,Fe(NO_3)_3 + 2\,Fe_2(SO_4)_3.$$

Bei dem Abbau in saurer und alkalischer Lösung sollen folgende Zersetzungsprodukte auftreten (Bellucci und de Cesaris[352])):

In saurer Lösung:		In alkalischer Lösung:	
2 Fe	als $Fe^{\cdot\cdot}$	2 Fe	als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$
4 N	als NO (2 Atome) und N_2O (2 Atome)	4 N	als N_2O
2 S	als H_2S	2 S	als S''

Es müßten demnach diese beiden Reaktionen nach folgendem Schema vor sich gehen:

$$K_2[Fe_2(NO)_4S_2] + 6\,HCl = 2\,FeCl_2 + 2\,NO + N_2O + 2\,H_2S + 2\,KCl + H_2O$$

$$K_2[Fe_2(NO)_4S_2] + 2\,KOH = Fe_2O_3 + 2\,N_2O + 2\,K_2S + H_2O.$$

Das dürfte aber nicht ganz zutreffen. Denn Manchot und Lehmann[680]) fanden, daß bei der Zersetzung von $K_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ und $Fe_2(NO)_4(SC_2H_5)_2$ durch

Säure niemals das Verhältnis von NO zu N_2O wie 2:1, sondern sehr wechselnd ist. Außerdem wurden noch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und N_2 nachgewiesen.

Auch mit Essigsäure wird — im Gegensatz zu den Heptanitrosoverbindungen — H_2S entwickelt[352]). Mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ vollzieht sich die Reaktion

$$[Fe_2(NO)_4S_2]'' + 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 2\,S'' + 6\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,NO$$ (Cambi[367, 612])),

die aber durch verschiedene Nebenreaktionen gestört wird. Es tritt außer NO noch N_2O auf (Manchot und Lehmann[680])).

Verhalten gegen KCN siehe Manchot[591]).

Das Molekulargewicht, das bei den Estern kryoskopisch in Benzol von Hofmann und Wiede[222, 230]) festgestellt wurde, ist so, daß allgemein die Doppelformel, also $Me^{I}_2Fe_2(NO)_4S_2$, anzunehmen ist. Über die Absorptionsspektren s. S. B 113 u. 115.

Die einzelnen Verbindungen.

$Na_2[Fe_2(NO)_4S_2] \cdot 8\,H_2O$ besteht aus schwarzroten (monoklinen?) Prismen, die in Wasser, Alkohol löslich, in Äther unlöslich sind (Pawel[143, 155])).

$K_2[Fe_2(NO)_4S_2] \cdot 4\,H_2O$ hat ähnliche Eigenschaften wie das Natriumsalz (Pawel[155]), Rosenberg[380])).

Pawel[155]) erwähnt außerdem noch die Fe^{II}-, Tl- und NH_4-Salze sowie die freie Säure, doch scheinen alle diese Angaben der Nachprüfung zu bedürfen.

$(C_2H_5)_2Fe_2(NO)_4S_2$, dessen Darstellungsweisen S. B 109 schon beschrieben sind, erhält man als blutrote, in dicken Schichten fast schwarze monokline Kristalle, die in Alkohol, Äther, Aceton, CS_2, $CHCl_3$ leicht, in Wasser nicht löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 78°. Das Molekulargewicht beträgt nach Hofmann und Wiede[222]) in Benzol 340—350, während für die Formel $(C_2H_5)_2Fe_2(NO)_4S_2$ die Theorie 354 verlangt. Beim Erhitzen verpufft es; von verd. H_2SO_4 oder KOH wird es nicht angegriffen (Pawel[155])).

$(C_6H_5)_2Fe_2(NO)_4S_2$ kann entweder analog dem vorigen oder durch Einwirken von Phenylhydrazin oder Diazobenzolnitrat auf das Kaliumsalz der Eisenheptanitroso-sulfosäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung gewonnen werden. Er besteht aus glänzend braunen bis schwarzen Blättchen und besitzt den Schmelzpunkt 179°. Sein Molgewicht beträgt in Benzollösung 420, während die obige Formel 450 verlangt (Hofmann und Wiede[230])).

Salze der Eisen-tetranitroso-thioschwefelsäure $H_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2]$.

Darstellung. Die Salze der Eisen-tetranitroso-thioschwefelsäure bilden sich nach Hofmann und Wiede[222]) analog denen der Eisen-heptanitroso-sulfosäure, wenn man Ferrosulfat auf eine Lösung von Alkalinitrit und Alkalithiosulfat einwirken läßt. Besser lassen sie sich darstellen, wenn man durch eine konzentrierte Lösung von Ferrosulfat und Alkalithiosulfat Stickoxyd leitet. Die Lösung, die sich sofort dunkelbraun färbt, scheidet beim fortgesetzten Durchleiten des Gases die Salze der Eisen-tetranitroso-thioschwefelsäure als braune bis schwarze, glänzende Kristalle ab. Sie können aus Wasser umkristallisiert werden.

Wie Hofmann und Wiede[222]) vermuteten und wie Manchot und Gall[614, 615]) experimentell bestätigen konnten, entsteht bei der Einwirkung von NO auf Ferrothiosulfatlösungen auch Tetrathionat; danach geht die Bildungsreaktion nach folgendem Schema vor sich:

$$2\,FeS_2O_3 + 2\,K_2S_2O_3 + 4\,NO = K_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2] + K_2S_4O_6.$$

Während nun Manchot als Zwischenprodukt für die Bildung des Tetrathionats (in ähnlicher Weise wie beim Äthyl-tetranitrososulfid) ein hypothetisches $ON \cdot S_2O_3K$ annimmt, aus dem sich durch Abspaltung des NO Tetrathionat bildet, lehnt Reihlen[638]) diese Zwischenverbindung ab.

Die Eisen-tetranitroso-thiosulfate entstehen ebenfalls aus $Fe(NO)_4$ und Thiosulfat (Manchot und Enk[682])).

Allgemeine Eigenschaften. Die Salze der Eisen-tetranitroso-thioschwefelsäure sind bis auf das Natriumsalz recht beständige Stoffe, die an der Luft nur langsam etwas Stickoxyd abgeben. Alkalien zersetzen in der Wärme langsam, Ammoniak vollständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst mit intensiv grünstichig gelber Farbe. Beim Erwärmen tritt vorübergehend Rosafärbung ein, dann erfolgt Zersetzung.

Kocht man die wäßrige Lösung der Salze, bis keine Gasentwicklung mehr eintritt, so wird unter Entbindung von schwefliger Säure ein Salz der Eisen-heptanitroso-sulfosäure gebildet, das aus dem Filtrat des ebenfalls entstandenen Eisenhydroxyds auskristallisiert.

Da diese Verbindungen den Salzen der Eisen-tetranitroso-sulfosäure sehr ähnlich sind, werden sie wahrscheinlich auch bimolekular sein, wie das hier auch durch die Formeln zum Ausdruck gebracht ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist bis jetzt noch nicht ausgeführt worden. Über die Absorptionsspektra vgl. S. B 113.

Die einzelnen Salze.

$Na_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2] \cdot 4\,H_2O$ besteht aus kleinen schwarzen Blättchen, die in Alkohol und Wasser mit brauner Farbe leicht löslich sind. Es ist leicht zersetzlich. Die alkoholische Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (Hofmann und Wiede[222])).

$K_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2] \cdot 2\,H_2O$ fällt bei der Darstellung als beständige rotbraune, bronzeglänzende Blättchen aus, die in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem etwas mehr löslich sind. In wasserfreiem Alkohol und Äther löst es sich nicht, wohl aber in 50proz. Aceton in der Wärme (Hofmann und Wiede[222])).

Ein Doppelsalz mit $K_2S_2O_3$ entsteht, wenn man das Tetranitrososalz in überschüssiger $K_2S_2O_3$-Lösung löst; dem grünen Salz (prismatische Nadeln) schreiben Manchot und Davidson[665]) die Zusammensetzung $Fe(NO)_2S_2O_3K \cdot K_2S_2O_3$ zu. Durch Wasser wird es zersetzt.

$(NH_4)_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2] \cdot 2\,H_2O$ entsteht bei der Darstellung als glänzend schwarze Kristallflimmer, beim Umkristallisieren aus Wasser in großen schwarzen Platten. Beständigkeit und Löslichkeit in Wasser und verdünntem Alkohol sind ähnlich denen des Kaliumsalzes (Hofmann und Wiede[222])).

$Rb_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2] \cdot 2\,H_2O$ kann durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit Rubidiumchlorid in diamantglänzenden, schwarzen, spießigen Kristallen erhalten werden. Es ist weniger löslich in Wasser als das Kaliumsalz (Hofmann und Wiede[222])).

$Cs_2[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2]$ ist ebenso wie das Rubidiumsalz gewonnen worden. Es ist von dieser Reihe das am wenigsten lösliche und besteht aus schwarzen, glänzenden Kristallen (Hofmann und Wiede[222])).

Ein entsprechendes Thalliumsalz konnte nicht erhalten werden.

Konstitution der Nitroso-Eisensulfide.

Bis vor kurzer Zeit nahmen die Roussinschen Salze eine vollkommene Sonderstellung unter den anorganischen Verbindungen ein und das trifft für den Typus $Fe_4(NO)_7S_3R$ auch heute noch zu, während es vor kurzem Manchot[591]) gelungen ist, die Verbindungen $Co(NO)_2(S_2O_3)_2K_3 \cdot 2\,H_2O$ und $Ni(NO)(S_2O_3)_2K_3 \cdot 2\,H_2O$ aufzufinden, die den Tetranitroso-Eisenthiosulfaten in gewissem Sinne entsprechen.

Daß die Roussinschen Verbindungen (im weitesten Sinne) komplexe Säurereste aus Fe, NO und S (oder S_2O_3) enthalten, ergibt sich aus der leichten Austauschbarkeit der Kationen. Für die schwarze Salzreihe — die Hepta-nitrosoverbindungen — ist durch Molekulargewichtsbestimmungen die einfache Formel $[Fe_4(NO)_7S_3]'$ des Anions wahrscheinlich gemacht. Für die roten Verbindungen — Tetra-nitroso-sulfide und Tetra-nitroso-thiosulfate — ist bei den Estern die Doppelformel $[Fe_2(NO)_4S_2]R_2$ und $[Fe_2(NO)_4S_2O_3]R_2$ festgestellt, aus der man auch die Bezeichnung „Tetranitroso" abgeleitet hat, die jedoch nicht für alle Salze als bindend betrachtet werden kann; und da noch mancherlei Gründe — die sich erst aus dem Folgenden ergeben — für die einfachen Formeln sprechen, so werden auch diese bei den Konstitutionserörterungen teilweise benutzt werden. Die vollkommene Analogie der Zusammensetzung von Tetranitrososulfiden und Tetranitrosothiosulfaten sowie die Übereinstimmung ihrer Absorptionsspektra nach Manchot und Linckh[589]) (s. Fig. B 36) läßt es gerechtfertigt erscheinen, daß man ihnen die gleiche Konstitution zuschreibt und die für die Sulfide gewonnenen Erkenntnisse ohne weiteres auf die Nitrosothiosulfate überträgt und umgekehrt.

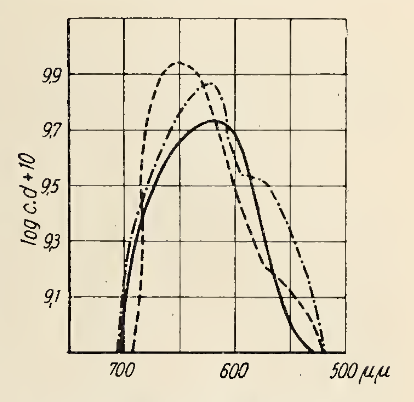


Fig. B 36. Absorptionsspektrum von
$[Fe_2(NO)_4S_2]K_2$ in H_2O: ————
$[Fe_2(NO)_4(S_2O_3)_2]K_2$ in H_2O: -·-·-·-
$Fe_2(NO)_4(SC_2H_5)_2$ in C_2H_5OH - - - - - -

Obwohl die schwarze Salzreihe $[Fe_4(NO)_7S_3]R$ stabiler und in vieler Beziehung gründlicher untersucht ist als die rote $[Fe_2(NO)_4S_2]R_2$, soll doch die Konstitution der letzten zuerst besprochen werden, weil sie einfachere Verhältnisse zeigt und die Grundlage für die Betrachtung der ersten liefert.

Die Schwierigkeiten der Konstitutionsermittlung, die auch heute noch nicht überwunden sind, liegen darin, daß hier Elemente und Atomgruppen vereinigt sind, deren Wertigkeit stark wechseln kann, daß Bildungs- und Zerfallsreaktionen meist unübersichtlich und vieldeutig sind und daß diese Verbindungen nur geringe Stabilität besitzen. Daß der Schwefel in ihnen als S″ vorhanden ist, wird allgemein angenommen; dagegen besteht über die Wertigkeit des Eisens und die Bindungsart des NO noch Unsicherheit. NO kann als nullwertig (durch Nebenvalenzen gebunden), als negativ einwertig (halogenartig) oder endlich als Hyponitrition $(N_2O_2)''$ betrachtet werden und dementsprechend Fe als positiv ein-, zwei- oder dreiwertig.

Tetranitroso-Eisenverbindungen.

Auf Grund der damals herrschenden Valenzlehre hat Michaelis (Graham-Otto: Lehrbuch der anorganischen Chemie [V. Auflage, 1889] IV, 728) zuerst die Formel

$$\begin{array}{c} (NO)_2 = Fe - Fe = (NO)_2 \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad\;\; SK \quad\; SK \end{array}$$

aufgestellt, in der Eisen vierwertig, NO negativ einwertig erscheinen. Zu derselben Formel kam auch später Rosenberg[319a, 380] auf Grund der quantitativen Bildung des roten Salzes aus dem von ihm beschriebenen (zweifelhaften) $Fe(NO)_2S_3$ (S. B 104) und Na_2S, die er folgendermaßen auffaßte:

$$Fe(NO)_2Cl_2 + Na_2S_3 = Fe(NO)_2S_3 + 2\,NaCl$$

und

$$2\,Fe(NO)_2S_3 + Na_2S = Na_2[Fe_2(NO)_4S_2] + 5\,S.$$

Um dieselbe Zeit etwa (1908, 1914) entwickelte Bellucci[352, 450a], gestützt auf eigene und fremde Untersuchungen und auf die Wernersche Koordinationslehre, sehr beachtenswerte Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen. Er zeigte, daß man die Tetranitrososalze, je nachdem man das Eisen 1-, 2- oder 3-wertig, das NO als 0- oder 1-wertig betrachtet, folgendermaßen formulieren kann, wobei immer S'' angenommen wird:

$$1)\ \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\!\!>Fe^{I}\!-\!S\!-\!R \qquad 2)\ \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\!\!>Fe^{II}\!-\!S\!-\!R \qquad 3)\ \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\!\!>Fe^{III}\!-\!S\!-\!R;$$

die letzte Formel mit Fe^{III}, die mit der Michaelis-Rosenbergschen bimolekularen übereinstimmt, schloß er aus auf Grund der großen Widerstandsfähigkeit dieser Stoffe gegen Reduktionsmittel (selbst N_2H_4) und der Tatsache, daß sie bei Zersetzung mit HCl allen Schwefel quantitativ als H_2S abgeben. Die Formeln 1 und 2 sind mit den von Bellucci und de Cesaris[352] untersuchten Zersetzungsreaktionen in saurer und alkalischer Lösung (S. B 110) verträglich. Gegen die Formel 2 sollen ältere Beobachtungen von Roussin über die Reduktion von $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch die Nitrosoeisenverbindungen sowie Cambis[367, 612] Feststellung der Reaktion $(Fe(NO)_2S)' + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S'' + 2\,NO$ sprechen, so daß Bellucci Formel 1 mit einwertigem Eisen als wahrscheinlichste ansah*). Hiergegen ist aber die gleichfalls von Cambi beobachtete Bildung von $Ag_2N_2O_2$ bei Umsetzung der Roussinschen Salze mit $Ag^{\cdot}$ anzuführen.

Auf ganz anderer Grundlage ist später auch Manchot zur Annahme des einwertigen Eisens in diesen Verbindungen gekommen. Nachdem Manchot und Linckh[589] für die roten Salze zuerst die Formel I

$$I.\ \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\!\!>\underset{SR}{\underset{|}{Fe^{II}}}\cdots\underset{SR}{\underset{|}{Fe^{II}}}\!\!<\!\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix} \qquad II.\ \begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\!\!>\underset{SR}{\underset{|}{Fe^{I}}}\cdots\underset{SR}{\underset{|}{Fe^{I}}}\!\!<\!\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}$$

$$(R = Me^{I},\ SO_3Me^{I},\ C_2H_5\ \text{oder}\ C_6H_5)$$

aufgestellt, dann aber Manchot[591] ähnliche Verbindungen des Ni und Co, nämlich $Ni(NO)(S_2O_3)_2K_3 \cdot 2\,H_2O$ und $Co(NO)_2(S_2O_3)_2K_3 \cdot 2\,H_2O$ als Abkömmlinge von Co^{I} und Ni^{I} betrachtet hatte, zog er für $Fe(NO)_2SR$ dieselbe Formulierung in Erwägung; kurz darauf fanden Manchot und Gall[614, 647] die Reaktion $Fe(S \cdot C_2H_5)_2$ (Ferromercaptid) + 3 NO = $NO \cdot SC_2H_5$ (Nitrosomercaptid) + $Fe(NO)_2SC_2H_5$, die sie als entscheidend für die Annahme von Fe^{I} ansahen, indem sie an der Bindung des NO durch Nebenvalenzen festhielten. Ihre Formel entspricht also dem Bilde II.

Gegen diese Auffassung haben Reihlen und v. Friedolsheim[603] Stellung genommen, indem sie auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten einer Konstitutionsbestimmung von Verbindungen mit mehreren polyvalenten Bestandteilen (s. oben) hinwiesen und auch die Versuchsergebnisse von Manchot und Mitarbeitern zum

*) Die Annahme des einwertigen Eisens war Bellucci durch die Untersuchungen der Verbindungen des einwertigen Nickels (1913) nicht fremd.

Teil in Zweifel zogen. Sie selbst betrachten die Tetranitrososalze als Abkömmlinge von Fe^{III} mit der Koordinationszahl 4 und von syn-$H_2N_2O_2$. Da für monomolekulares $Fe(NO)_2SR$ eine räumliche Koordinationsformel nicht möglich ist, so halten sie das folgende Bild für wahrscheinlich:

$$\text{III.}\quad \left[\begin{matrix}NO\\ \|\\ NO\end{matrix}\!\!>Fe^{III}\!<\!\begin{matrix}S\\ \\ S\end{matrix}\!>Fe^{III}\!<\!\begin{matrix}NO\\ \|\\ NO\end{matrix}\right]''$$

Die experimentelle Grundlage hierfür ist die Reaktion von Hofmann und Wiede:

$$2\,Fe(OH)_2 + 2\,NO + HSC_2H_5 = Fe(OH)_3 + \begin{matrix}NO\\ \|\\ NO\end{matrix}\!\!>Fe{-}S{-}C_2H_5 + H_2O,$$

die sich mit Ausbeuten von 67—85 Proz. durchführen ließ, während bei Überschuß von Merkaptan

$$2\,Fe(OH)_2 + 4\,NO + 4\,HSC_2H_5 = Fe_2(NO)_4S_2(C_2H_5)_2 + S_2(C_2H_5)_2 + 4\,H_2O$$

fast quantitativ erfolgen soll. Da nach der ersten Gleichung sich $Fe(OH)_3$ bildet, halten sie eine gleichzeitige Entstehung von Fe^{I} (nach Manchot) für unmöglich. Mit den von Bellucci angeführten Tatsachen haben sie sich nicht oder nur in allgemeinster Form beschäftigt. In weiteren Auseinandersetzungen zwischen Manchot[615, 639, 647, 665, 680, 681, 682]) und Reihlen[638, 683]) ist es zu einer Verständigung nicht gekommen. Auch Cambi und Szegö[586, 612, 659]) haben neuerdings noch die Dreiwertigkeit des Fe in den Roussinschen Salzen befürwortet, und zwar wegen der Bildung von $Ag_2N_2O_2$ aus Ag-Ionen und den Roussinschen Salzen und auf Grund von Messungen der Lichtabsorption, die in Fig. B 37 dargestellt sind (vgl. damit Manchots Messungen, Fig. B 36), und die erkennen lassen, daß die Spektren von $Fe(NO)_2SR$ mit denen von $Fe(CNS)_3$ und $Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$ (Ferrisalz des Kupferrons) eine gewisse Ähnlichkeit zeigen. Die Maxima liegen aber nicht an derselben Stelle, und außerdem ist die Konstitution der Salze so verschieden, daß Cambis Schluß wenig sicher ist.

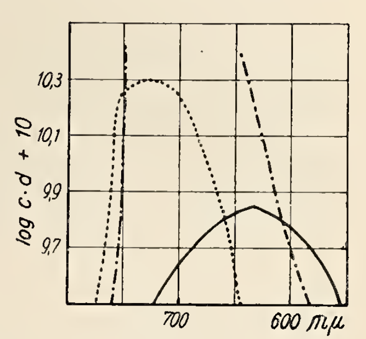


Fig. B 37.
Absorptionsspektrum von
$[Fe_2(NO)_4S_2]K_2$: ———
$Fe(CNS)_3$: ....
$Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$: --------

Für eine Beurteilung der Konstitution von $Fe(NO)_2SR$ ist noch zu berücksichtigen, daß eine Synthese aus N_2O_2'', $Fe^{\cdot\cdot}$ und S'' nicht gelungen ist. Das würde gegen das Formelbild von Reihlen und v. Friedolsheim[603]) sprechen. Hiergegen wenden diese aber ein, daß die freie untersalpetrige Säure sicherlich in der Antiform (I) vorliege, während in den Roussinschen Verbindungen der $(N_2O_2)''$-Rest in der Synform (II) auftrete. Gegen die Annahme des

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix}H{-}O{-}N\\ \|\\ N{-}O{-}H\end{matrix} \qquad\qquad \text{(II)}\quad \left[\begin{matrix}N{-}O\\ \|\\ N{-}O\end{matrix}\right]'',$$

$(N_2O_2)''$-Restes spricht wiederum, daß beim Zerfall von $Fe(NO)_2SR$ in saurer Lösung außer N_2O stets große Mengen von NO gefunden werden, die bei Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ vorherrschen. Bei der Zersetzung von $H_2N_2O_2$ tritt aber auch bei Anwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ niemals NO auf (Manchot und

Lehmann[680])). Deshalb hält Manchot an der Einwertigkeit des Eisens fest und stellt in allerneuester Zeit[681]) ein Formelbild auf, das die Elektronenverteilung wiedergibt und für den Äthylester folgendermaßen aussieht:

$$\begin{array}{l} \ddot{O}\vdots N \\ \quad \vdots \ddot{F}e : SC_2H_5 \\ \ddot{O}\vdots N \end{array}$$

Ob dieses sehr ins einzelne gehende Bild zu Recht besteht, muß die Zukunft ergeben.

Aus dem Gesagten, in dem naturgemäß nur die wichtigsten Gesichtspunkte, nicht aber die ausführlichen Beweise der einzelnen Autoren zum Ausdruck kommen konnten, ist zu ersehen, daß eine Einigung noch nicht zustande gekommen ist. Es wäre natürlich reizvoll, auf Grund des gesamten vorliegenden Materials den Versuch zu machen, eine Entscheidung zu treffen. Doch ist das zurzeit wohl noch kaum möglich, da auch manche Versuchsergebnisse, die in dem einen oder anderen Sinne herangezogen worden sind, noch der Richtigstellung bedürfen.

Heptanitroso-Eisenverbindungen.

Die zum Teil bereits von Roussin[87]) aufgefundenen Wechselbeziehungen der roten und schwarzen Salzreihe, die von Pawel[155]) genauer formuliert wurden, sind von Rosenberg[380]) auch experimentell gründlich untersucht worden; er bestätigte die oben (S. B 106 u. 109) angeführten Pawelschen Formeln für die Umwandlung der schwarzen Salze in die roten durch Alkalien und für die umgekehrte Umwandlung durch CO_2 und andere Säuren, sowie durch $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze. Diese Untersuchungen führten ihn für die Heptanitrosoverbindungen zu der Formel:

$$\begin{array}{c} SR \\ | \\ NO—Fe—NO \\ | \\ (NO)_2Fe—S—Fe—S—Fe(NO)_2\,, \\ | \\ NO \end{array}$$

in der also der Gedanke enthalten ist, daß die Heptanitrosoverbindungen den Rest der Tetranitrososalze als Bestandteile enthalten.

Schon vor Rosenberg (1910) hatten Bellucci und de Cesaris (1908) mehr intuitiv denselben Gedanken in modernem Kleide durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht:

$$\left| Fe \begin{array}{c} \left(Fe \begin{array}{c} (NO)_2 \\ S \end{array}\right)'_3 \\ NO \end{array} \right| Me^I\,,$$

in der natürlich für den Rest $(Fe(NO)_2S)'$ die bereits angeführten Betrachtungen gelten; es entschied sich demnach Bellucci schließlich für

$$\left| Fe^{II} \begin{array}{c} \left(Fe^I \begin{array}{c} (NO)_2 \\ S \end{array}\right)'_3 \\ NO \end{array} \right| Me^I\,,$$

welche sowohl mit den oben angeführten Reaktionsformeln für die gegenseitige Umwandlung der roten und schwarzen Verbindungen, wie mit ihrem Zerfall (S. B 108) in Übereinstimmung ist.

Nachdem Manchot und Linckh[589]) aus der Ähnlichkeit der Absorptionsspektra von Heptasalz und $FeSO_4 \cdot NO$ (s. Fig. B 38) zu einem Aufbau der Heptanitrososalze nach der Formel:

$$3\,Fe(NO)_2SK + FeSO_4 \cdot NO = [Fe_4(NO)_7S_3]K + K_2SO_4$$

gekommen waren (s. S. B 107), stellte Manchot[591]) folgende Konstitutionsformel auf:

$$\left[\begin{matrix} Fe^I(NO)_2S \\ Fe^I(NO)_2S \end{matrix}\!\!>\!Fe^{II}\!<\!\!\begin{matrix} SFe^I(NO)_2 \\ NO \end{matrix}\right] Me^I,$$

die mit der von Bellucci völlig übereinstimmt, aber nunmehr besser begründet erscheint.

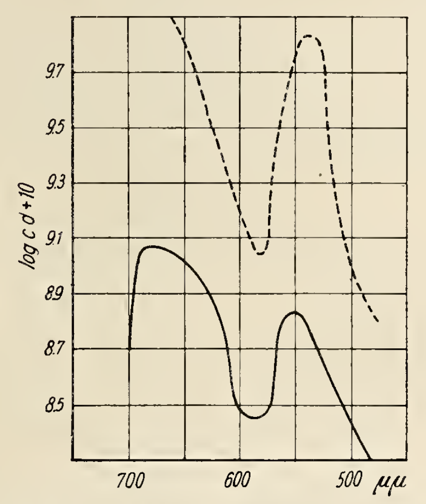


Fig. B 38. Absorptionsspektrum von
$[Fe_4(NO)_7S_3]K$ in H_2O: ———
$FeSO_4 \cdot NO$ in H_2O: -------

Da Reihlen[603, 638]) aus den angeführten Gründen nur die bimolekulare Formel mit Fe^{III} für die roten Salze gelten läßt und eine Aufspaltung in die einfache beim Aufbau der schwarzen Reihe aus der roten für unmöglich hält, kommt er für die Heptanitrosoverbindungen zu der „sterisch möglichen" Formel:

$$\left[(N_2O_2)_2Fe_2^{III}S_2 \overset{Fe^{II}}{\underset{(NO)}{=}} S_2Fe_2^{III}(N_2O_2)_2 \overset{Fe^{II}}{\underset{(NO)}{=}} S_2Fe_2^{III}(N_2O_2)_2\right] R_2,$$

die im Zusammenhang mit Formel III (S. B 115) zu betrachten ist.

Hierzu ist zu bemerken, daß bis jetzt keinerlei Anhaltspunkte für ein doppeltes Molekulargewicht vorliegen. Vielmehr deuten alle Messungen auf einfache Moleküle hin (s. S. B 107).

Es ergibt sich aus diesen Darlegungen, daß auch bei den Heptanitrososalzen ebensowenig Übereinstimmung über die Konstitution herrscht, wie bei den Tetrasalzen. Man kann hier aber sagen, daß die Formulierung der schwarzen Roussinschen Verbindungen verhältnismäßig einfach sein wird, sobald ein eindeutiges Bild der roten Reihe vorliegt.

Nachträge.

Übergang $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Zu S. B 11. Über den Mechanismus der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ unter der Wirkung von Röntgen- und β-Strahlen siehe Risse[701]).

Zu S. B 17. Die katalytische Wirkung von MoO_3 auf die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch HNO_3 siehe bei Hac und Netuka[702]).

Zu S. B 17. Die Oxydation von $Fe(OH)_2$ durch Nitrate hat neuerdings Carsley[703]) untersucht. Wesentlich ist, daß die Reduktion der Nitrate stark von der Korngröße des $Fe(OH)_2$ abhängt. Frisch bereitetes $Fe(OH)_2$ reduziert rasch, die Geschwindigkeit nimmt aber stark ab, sowie die $Fe(OH)_2$-Suspension aufgekocht ist. Weiter konnte Parallelität zwischen Reduktions- und Absitzgeschwindigkeit bei steigender Alkalität festgestellt werden. Die Reduktion nimmt mit höheren OH-Konzentrationen zuerst rasch ab, überschreitet ein Minimum bei ca. 10% Alkali, um dann wieder anzusteigen. Die Absitzgeschwindigkeit verhält sich umgekehrt. Aus diesen Tatsachen kommt Carsley zu anderen Schlußfolgerungen als Baudisch.

Zu S. B 21. Gekoppelte Reaktionen mit $Fe(OH)_2$ als Induktor siehe noch bei Dhar[704]).

Ferrochlorid.

Zu S. B 25. Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von wasserfreiem $FeCl_2$ bis zu sehr tiefen Temperaturen siehe bei Woltjer und Wiersma[705]). Die Gleichung $\chi \cdot (T-20{,}4) = \text{const.}$ gilt bis 63° abs.; unterhalb 63° besitzt χ wie bei $FeSO_4$ (s. S. B 49) ein Maximum.

Zu S. B 28. Freie Bildungsenergie von flüssigem $FeCl_2$ siehe Devoto, Guzzi[713]).

Zu S. B 30. Der Einfluß von $FeCl_2$ auf die kritische Lösungstemperatur im System Isobuttersäure-Wasser siehe bei Carter und Megson[627h]).

Zu S. B 38. **FeJ_2** kristallisiert im CdJ_2-Schichtengitter, $a = 4{,}04$ Å, $c = 6{,}75$ Å, $c/a = 1{,}67$, $D_{ber.} = 5{,}39$ (Ferrari und Georgi[706])).

Zu S. B 52. **$FeSO_4$** bildet mit CH_3OH die Verbindung $FeSO_4 \cdot 1{,}5\,CH_3OH$, olivgrüne Kristalle, wenn Fe in einer Mischung von CH_3OH und conc. H_2SO_4 aufgelöst wird (Gibson, Driscoll, Jones[707])).

Zu S. B 51, 57, 63. Das System **$FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$** hat Cameron[708]) bei 0°, 25°, 55°, 65° und 75° erneut untersucht. Bis 55° treten, wie schon Wirth und Kenrik fanden, das 7- und 1-Hydrat als Bodenkörper auf. Von 65° an sollen aber beide nicht mehr unter schwefelsauren Lösungen beständig sein. Dafür soll bei 65° bis 2% H_2SO_4 das 4-Hydrat, bei höheren H_2SO_4-Konzentrationen ein 2-Hydrat entstehen. Bei 75° wurde nur noch das 2-Hydrat zwischen 0 und 35° H_2SO_4 gefunden. Daraus erkennt man, daß bei steigenden Temperaturen und gleicher H_2SO_4-Konzentration das 1- sich in das 2-Hydrat umwandeln muß, ein Befund, der erst nachgeprüft werden muß. Cameron glaubt auch in wässerigen Lösungen bei 75°, also im Gebiet, wo bis jetzt nur das 1-Hydrat gefunden wurde, das 2-Hydrat beobachtet zu haben.

Zu S. B 81. Das Verhalten von **Fe-silicaten** bei 1300° gegenüber reduzierenden und oxydierenden Gasen siehe bei Bogitch[709]) (vgl. auch S. B 389).

Literatur für Ferroverbindungen.

1789—1830.

1) Berthollet, Ann. Chim. Phys. **2**, 54 (1789).
2) Davy, Nicholson's philos. J. **1**, 107 (1802).
3) Hisinger, Berzelius, Gilb. Ann. **27**, 270 (1807).
4) Berthollet, Gilb. Ann. **30**, 378 (1808).
5) Davy, Schweigg. J. **10**, 326 (1814).
6) Pagenstecher, Trommsd. N. J. d. Pharm. [2] **3**, 399 (1819).
7) Berzelius, Schweigg. J. **30**, 28 (1820).
8) Döbereiner, Schweigg. J. **28**, 43 (1820).
8a) Brewster, Schweigg. J. **33**, 340 (1821).
9) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 181 (1827).
10) Liebig, Schweigg. J. **48**, 107 (1827).
11) Rose, Pogg. Ann. **9**, 35 (1827).
12) Fischer, Pogg. Ann. **9**, 299 (1827).
13) v. Bonsdorff, Schweigg. J. **49**, 321 (1827); Pogg. Ann. **17**, 133 u. 247 (1829).
14) Graham, Phil. Mag. [2] **4**, 265 u. 331 (1828); Schweigg. J. **55**, 200 (1828).
15) Savart, Pogg. Ann. **13**, 172 (1828); Ann. Chim. Phys. [2] **37**, 321 (1828).
16) Rose, Pogg. Ann. **12**, 294.
17) Berthemot, J. Pharm. **14**, 613 (1828).
18) Boussignault, Pogg. Ann. **17**, 399 (1829).
19) Despretz, Pogg. Ann. **17**, 296 (1829); Ann. Chim. Phys. [2] **42**, 122 (1829).
20) Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 152 (1829).
21) Tünnermann, Kastners Arch. Naturl. **20**, 1 (1830).
22) Geiger, Mag. Pharm. **29**, 253 (1830).

1831—1840.

23) Kühn, Schweigg. J. **61**, 236 (1831).
24) Sérullas, Ann. Chim. Phys. [2] **46**, 297 (1831).
25) Liebig, Wöhler, Pogg. Ann. **21**, 582 (1831).
26) Becquerel, Ann. Chim. Phys. [2] **54**, 145 (1833).
27) Péligot, Ann. Chim. Phys. [2] **54**, 17 (1833).
28) Otto, J. pr. Ch. **2**, 409 (1834).
29) v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **31**, 89 (1834); Lieb. Ann. **12**, 224 (1834).
30) Vogel, J. pr. Chem. **2**, 192 (1834).
31) Smith, Phil. Mag. [3] **7**, 156 (1835).
32) Desbassins, J. Chim. Med. [2] **1**, 505 (1835); Pharm. Z. **1835**, 783.
33) Kane, Lieb. Ann. **19**, 7 (1836).
34) Vogel, J. pr. Ch. **8**, 102 (1836).
35) Berzelius, Lehrb. d. Chem. IV. Aufl. **4**, 390 u. folg. (1836).
36) Winkler, Rep. Pharm. **59**, 171 (1836).
37) Klauer, Lieb. Ann. **19**, 129 (1836).
38) v. Bonsdorff, Ber. D. Naturforscher, **1837**, 124.
39) Levol, Ann. Chim. Phys. [2] **65**, 320 (1837).
40) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 559 (1838).
41) Vallet, J. Pharm. **24**, 189 (1838).
42) Kerner, Lieb. Ann. **29**, 183 (1839).
43) Preuß, Lieb. Ann. **29**, 329 (1839).
44) Fuchs, J. pr. Ch. **17**, 168 (1839).
45) G. Schmidt, Lieb. Ann. **36**, 96 u. 101 (1840).

1841—1850.

46) Regnault, Pogg. Ann. **53**, 74 (1841); Ann. Chim. Phys. [3] **1**, 129 (1841).
47) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 193 u. 234 (1841).
48) Thomson, Pharm. J. **1**, 44 (1842).
49) Posselt, Lieb. Ann. **42**, 163 (1842).
49a) Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**, 306 (1842).
50) Andrews, Pogg. Ann. **59**, 428 (1843).
51) Wächter, J. pr. Ch. **30**, 321 (1843).
52) Fordos, Gélis, C. r. **16**, 1069 (1843).
53) Koene, Pogg. Ann. **63**, 245 u. 431 (1844).
54) Jonas, Arch. Pharm. **37**, 36 (1844).
55) Mialhe, J. de Pharm. **5**, 120 (1844).
56) Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] **16**, 196 (1846).
57) Marguéritte, Ann. Chim. Phys. [3] **18**, 244 (1846).
58) Filhol, Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 415 (1847).
59) Glasson, Lieb. Ann. **62**, 89 (1847).
60) Filhol, Lieb. Ann. **64**, 155 (1848).
61) Muspratt, Lieb. Ann. **64**, 241 (1848).
62) Schwarzenberg, Lieb. Ann. **65**, 155 (1848).
63) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1848**, 385.
64) Sénarmont, C. r. **28**, 693 (1849).
65) Playfair, Joule, Chem. Soc. J. **1**, 139 (1849).
66) Schabus, Ber. Wien. Akad. **4**, 445 (1850).

1851—1860.

67) Meitzendorf, Pogg. Ann. **56**, 63 (1852).
68) Kopp, Lieb. Ann. **81**, 1 (1852).
69) Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 321 (1854).
70) Vogel, N. Rep. Pharm. IV, 1; J. B. **1855**, 465.
71) v. Hauer, Ber. Wien. Akad. **17**, 345 (1855).
72) Liebig, Lieb. Ann. **95**, 116 (1855).
73) Bineau, C. r. **41**, 509 (1855).
74) Tobler, Lieb. Ann. **95**, 193 (1855).
75) Volger, N. Jb. Min. **1855**, 152.
76) Marignac, Mem. Soc. Phys. Gen. **14**, 201 (1855); Oeuv. compl. I, 416.
77) Claus, Lieb. Ann. **99**, 48 (1856).
78) Marignac, Ann. Min. [5] **9**, 9 u. 19 (1856); Arch. Scienc. phys. nat. Gen. **31**, 170 (1856).
79) Sénarmont, J.B. **1855**, 167; **1857**, 224.
80) Debray, C. r. **45**, 1018 (1857).
81) Murmann, Ber. Wien. Akad. **27**, 171 (1857).
82) Schönbein, Verh. Naturf. Ges. Basel. **1**, 471 (1857).
83) Schiff, Lieb. Ann. **106**, 108 (1858) u. **107**, 64 u. 293 (1858).
84) Schloßberger, N. Jahrb. Pharm. **10**, 81 (1858).
85) Fresenius, Lieb. Ann. **106**, 210 (1858).
86) Souchay, Lenssen, Lieb. Ann. **105**, 245 (1858).
87) Roussin, Lieb. Ann. **107**, 120 (1858); C. r. **46**, 224 (1858); Ann. Chim. Phys. [3] **52**, 285 (1858).
87a) Murmann, Rotter, Ber. Wien. Akad. **34**, 142 (1859).
88) Buignet, J. de Pharm. **38**, 107 (1860).
89) Wohlwill, Lieb. Ann. **114**, 189 (1860).
90) Hauer, J. pr. Ch. **81**, 391 (1860).
91) Bödeker, Die Beziehungen zwischen Dichte u. Zusammens. bei festen u. liquiden Stoffen, Leipzig 1860.

1861—1865.

92) Wanklyn, Carius, Lieb. Ann. **120**, 69 (1861).
93) Geuther, Forsberg, Lieb. Ann. **120**, 273 (1861).
94) Schiff, Lieb. Ann. **118**, 365 (1861).
95) Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 419 (1861).
96) Gélis, Ann. Chim. Phys. [3] **65**, 222 (1862).
97) de Luca, C. r. **55**, 615 (1862).
98) Roscoe, Lieb. Ann. **121**, 355 (1862).
99) Rogstadius, J. pr. Ch. **86**, 309 (1862).

100) Scheurer-Kestner, Ann. Chim. Phys. [3] **68**, 472 (1863).
101) Weber, Pogg. Ann. **120**, 287 (1863).
102) Porczinski, Lieb. Ann. **125**, 302 (1863).
103) Keßler, Pogg. Ann. **119**, 225 (1863).
104) Siewert, Z. ges. Naturw. **23** (1864) 1, J.B. **1864**, 265.
105) Debray, C. r. **59**, 40 (1864).
106) Massieu, C. r. **59**, 238 (1864).
107) Mulder, Scheikundige Verh. III. 3, 141 (1864).
108) Kopp, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. III, 289 (1864).
109) Werther, J. pr. Ch. **92**, 135 (1864).
110) Wöhler, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. IV, 255 (1865).
111) Willm, Ann. Chim. Phys. [4] **5**, 1 (1865).
112) Ordway, Sill. Am. J. Sci. [2] **40**, 316 (1865).

1866—1870.

113) Wittstein, Z. Chem. **1866**, 256; J.B. **1866**, 243.
114) Wagner, Z. anal. Ch. **6**, 171 (1867).
115) Nitschmann, J. pr. Ch. **102**, 373 (1867).
116) Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 528 (1868).
117) Lecoq de Boisbaudran, Bl. Soc. chim. [2] **8**, 3 (1867).
118) Erofejeff, Ber. Wien. Akad. **56**, 63 (1868).
119) Lecoq de Boisbaudran, Ann. Chim. Phys. [4] **18**, 246 (1869).
120) Schneider, Pogg. Ann. **136**, 460 (1869).
121) Rosenberg, Ber. chem. Ges. **3**, 312 (1870).
122) Mohr, Lehrb. d. Titriermethoden, 3. Aufl., S. 169 (1870).

1871—1875.

123) Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337 (1871).
124) Ladenburg, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VIII, 55 (1872).
125) Topsoe, Ber. Wien. Akad. **66**, II, 22 (1872); N. Arch. sc. phys. nat. **45**, 76 (1872).
126) Horsford, Ber. Wien. Akad. **67**, 466 (1873).
127) Clarke, Constants of nature, Washington 1873 u. 1876 (2. Aufl. 1888).
128) Tiemann, Ber. chem. Ges. **6**, 1034 (1873); Z. anal. Ch. **9**, 401 (1870).
129) Bolas, J. chem. Soc. [2] **12**, 212 (1874); Lieb. Ann. **172**, 106 (1874).
130) Wiedemann, J. pr. Ch. **9**, 350 (1874).
131) Topsoe, Christiansen, Ann. Chim. Phys. [5] **1**, 5 (1874); Pogg. Ann., Erg.-Bd. **6**, 499 (1874).
132) Lindbom, Ber. chem. Ges. **8**, 122 (1875).
133) Thomson, J. pr. Ch. **11**, 422 (1875).
133a) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **4**, 189 (1875).

1876—1880.

134) Guthrie, Phil. Mag. [5] **2**, 212 (1876).
135) Moissan, C. r. **84**, 1296 (1877).
136) Hensgen, Ber. chem. Ges. **11**, 1775 (1878).
137) Étard, C. r. **87**, 602 (1878).
138) Erlenmeyer, Lieb. Ann. **194**, 176 (1878).
139) Demel, Ber. Wien. Akad. **78**, 660 (1878); Ber. chem. Ges. **12**, 461 (1879).
140) Hood, Phil. Mag. [5] **6**, 371 (1878).
141) Precht, Ber. chem. Ges. **12**, 557 (1879).
142) Gay, C. r. **89**, 410 (1879).
143) Pawel, Ber. chem. Ges. **12**, 1407 u. 1949 (1879).
144) Rosenberg, Ber. chem. Ges. **12**, 1715 (1879); Bihang till. K. Sved. Ak. Handl. 5, Nr. 2 (1877).
145) Hood, Phil. Mag. [5] **8**, 121 (1879).
146) Thorpe, Watts, J. chem. Soc. **37**, 106 (1880).
147) Precht, Ber. chem. Ges. **13**, 2326 (1880).
148) Moissan, Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 199 (1880).
149) Glatzel, Diss. Würzburg 1880.
150) Eder, Valenta, Wien. Monatsh. **1**, 763 (1880).
151) Eder, Ber. Wien. Akad. **81**, 196 (1880).

1881.

152) Sabatier, C. r. **93**, 56; Bull. soc. chim. [2] **36**, 197.
153) Zimmermann, Ber. chem. Ges. **14**, 79; Lieb. Ann. **213**, 305 (1882).
153a) Ville, C. r. **93**, 443.

1882.

154) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1882. Bd. I. 348 u. 357.
155) Pawel, Ber. chem. Ges. **15**, 2600.
156) Leeds, J. Amer. chem. Soc. 3, 134 (1881); J.B. **1882**, 500.

1883.

157) Grabfield, Amer. chem. J. **5**, 240 J.B. **1883**, 51.
158) Dewar, Scott, Ann. Phys. Beibl. **7**, 149.
159) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1883, Bd. III, S. 202, 210, 293, 513, 514.

1884.

160) V. Meyer, Ber. chem. Ges. **17**, 1335.
161) Tilden, J. chem. Soc. **45**, 266.
162) Gorgeu, C. r. **98**, 920.
163) Rammelsberg, Sitzungsber. Preuß. Akad. **38**, 857; Wied. Ann. **24**, 312 (1885).
164) Mc Gregor, Trans. Roy. Soc. Can. [3] **2**, 69.

1885.

165) Tammann, Wied. Ann. **24**, 523.
166) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **26**, 409
167) Piccini, Marino-Zuco, Gazz. chim. ital. **15**, 475; Ber. chem. Ges. **18**, **Ref.** 175 (1885).
168) Hood, Phil. Mag. [5] **20**, 323.
169) Vincentini, Atti di Torino **20**, 869; s. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 162.
170) Quincke, Wied. Ann. **24**, 347.
170a) Divers, Haga. J. chem. Soc. **47**, 361.

1886.

171) Wagner, Ber. chem. Ges. **19**, 896.
172) Klein, Wied. Ann. **27**, 151.

1887.

173) Gerlach, Z. anal. Ch. **26**, 413.
174) Tammann, Mém. Acad. Pétersb. (7) **35**, Nr. 9; Z. phys. Chem. **2**, 42.
175) Meyer, Binneker, Ber. chem. Ges. **20**, 3058.
175a) Dunstan, Dymond, J. chem. Soc. **51**, 648.

1888.

176) Nilson, Pettersson, C. r. **107**, 529; Z. phys. Chem. **2**, 671.
177) Klüß, Lieb. Ann. **246**, 196.
178) Jeremin, J. russ. phys.-chem. Ges. **1888**, I., 468; Ber. chem. Ges. **21**, **Ref.** 590.
179) Lang, Ber. chem. Ges. **21**, 1578.
179a) Hampe, Chem. Ztg. **12**, 171.

1889.

180) de Schulten, C. r. **109**, 266.
181) Thiele, Lieb. Ann. **253**, 246.
182) Vortmann, Padberg, Ber. chem. Ges. **22**, 2637.
183) Retgers, Z. phys. Ch. **3**, 311.
184) Charpy, C. r. **109**, 299.
185) Petersen, Z. phys. Ch. **4**, 384.

1890.

186) Kistiakowsky, Z. phys. Ch. **6**, 109.
187) Retgers, Z. phys. Ch. **6**, 193.
188) Dana, Wells, Sill. Am. J. Sci. [3] **40**, 78.
189) Krüß, Moraht, Lieb. Ann. **260**, 193.

1891.

190) Lemoine, C. r. **112**, 936, 992 u. 1124.
191) Wyrouboff, Bull. soc. Min. **14**, 233.
192) Fizeau, Liebisch's Phys. Kristall. **1891**, S. 94.

1892.

193) Poulenc, C. r. **115**, 941.
194) Marchlewski, Sachs, Z. anorg. Ch. **2**, 175.

1893.

195) Chassevant, Ann. Chim. Phys. [6] **30**, 5.
196) Seubert, Elten, Z. anorg. Ch. **4**, 44.
197) Gautier, C. r. **116**, 1491.
198) Glatzel, Z. anorg. Ch. **4**, 186.
199) Rousseau, Allaire, C. r. **116**, 1195 u. 1445.
200) Dammer, Handb. anorg. Chem. III, 317 u. 352.
201) Schjerning, J. pr. Chem. **47**, 80.
202) Tutton, Z. Kryst. **21**, 494.

1894.

203) Poulenc, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 5.
204) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7], **2**, 78.
205) Goldschmidt, Syngros, Z. anorg. Chem. **5**, 129.
206) Sabatier, Bl. Soc. chim. [3] **11**, 546.
207) Lescoeur, Bl. Soc. chim. [3] **11**, 853.
208) Étard, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 503 u. 533.
209) Volkmann, J. Russ. phys. chem. Ges. [5] **26**, 239.
210) Curtius, Schrader, J. pr. Ch. [2] **50**, 311.
211) Retgers, Z. phys. Chem. **15**, 533.
212) Lüdert, Z. anorg. Chem. **5**, 15.
213) Friedel, Combes, Bl. Soc. chim. [3] **11**, 115.
214) Nef, Lieb. Ann. **280**, 335.
215) Ullrich, Wollny, Forsch. Agrikulturphys. **17**, 1.

1895.

215a) Miller, Amer. chem. J. **17**, 578.
216) Sabatier, Bl. Soc. chim. [3] **13**, 593.
217) Le Chatelier, C. r. **120**, 623.
218) J. Traube, Z. anorg. Chem. **8**, 12 u. 34.
219) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 213.
220) Retgers, Z. phys. Chem. **16**, 577.
221) Thomas, C. r. **120**, 447; **121**, 128 u. 204.
222) Hofmann, Wiede, Z. anorg. Chem. **8**, 318; **9**, 295.
223) Gay, Thèse, Paris, Faculté des sciences; Bull. soc. chim. [2] **44**, 175.
224) Fenton, J. chem. Soc. **65**, 899.

1896.

225) Pope, J. chem. Soc. **69**, 1530.
226) Stange, Z. anorg. Chem. **12**, 444.
227) Ferrand, C. r. **122**, 621 u. 886.
228) Marie, Marquis, C. r. **122**, 137.
229) Thomas, C. r. **123**, 943.
230) Hofmann, Wiede, Z. anorg. Chem. **11**, 288.
231) Ortloff, Z. phys. Chem. **19**, 201.
232) Tutton, Journ. chem. Soc. London **69**, 356.

1897.

233) Scott, J. chem. Soc. **71**, 564.
234) Przibylla, Z. anorg. Chem. **15**, 419.
235) Thomas, C. r. **124**, 366.
236) Evans, Pharm. J. [4] **4**, 141.
237) Reitzenstein, Z. anorg. Chem. **15**, 192.

238) Pincussohn, Z. anorg. Chem. **14**, 379.
239) Tutton, Z. Kryst. **27**, 113.
240) Pope, Z. phys. Chem. **23**, 565.
241) Roszkowski, Z. anorg. Chem. **14**, 1.
242) Noyes, Wason, Z. phys. Chem. **22**, 210.
243) Jäger, Meyer, Ber. Wien. Akad. **106**, 623.
244) Townsend, Proc. roy. Soc. **60**, 186.
245) Werner, Schmuljow, Z. anorg. Chem. **15**, 1.
246) Hussak, Prior, Min. Mag. **11**, (1895) 302; Z. Krist. **28**, 212.
246a) Berthelot, Thermochimie, Paris, 1897. Bd. 2.

1898.

247) Peters, Z. phys. Chem. **26**, 206 u. 223.
248) Bodländer, Z. phys. Chem. **27**, 55 u. 66.
249) Reynolds, J. chem. Soc. **73**, 262.
250) Thomas, Ann. Chim. Phys. [7] **13**, 145.
251) Reitzenstein, Z. anorg. Chem. **18**, 253.
252) Blau, Wien. Monatsh. **19**, 647.
253) Price, Z. phys. Chem. **27**, 474.
254) Fenton, Jackson, Chem. News **78**, 187.
255) Cross, Bevan, Smith, J. Chem. Soc. **73**, 459.
256) Schilow, Z. phys. Chem. **27**, 513.
257) Jaeger, Meyer, Ber. Wien. Akad. **107**, 5.
258) Königsberger, Wied. Ann. **66**, 698.

1899.

259) Küster, Thiel, Z. anorg. Chem. **21**, 116.
260) Funk, Z. anorg. Chem. **20**, 393 u. Ber. chem. Ges. **32**, 101.
261) Antony, Manasse, Gazz. chim. ital. **29**, I, 483.
262) Scharizer, Z. Kryst. **30**, 209 u. **32**, 338.
263) Jorissen, Reicher, Z. phys. Chem. **31**, 143.
264) J. Wagner, Z. phys. Chem. **28**, 33.
264a) Fenton, Jackson, J. chem. Soc. **75**, 1.

1900.

265) Jackson, Derby, Am. chem. J. **24**, 15.
266) van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **22**, 313.
267) Stortenbeker, Z. phys. Chem. **34**, 108.
268) v. Knorre, Z. anorg. Chem. **24**, 370.
269) Fowler, Chem. News **82**, 245; J. chem. Soc. **79**, 288 (1901).
270) Cohen, Arch. Néerland. [2] **5**, 295; Z. phys. Chem. **36**, 517 (1901).
271) Job, Ann. Chim. Phys. [7] **20**, 205.
272) Pasea, Pr. Trans. Soc. Can. [2] **6**, 27.
273) Liebknecht, Wills, Ann. Phys. [4] **1**, 178.

1901.

274) Dufet, Bl. Soc. Min. **24**, 118.
275) Rosenheim, Cohn, Z. anorg. Chem. **27**, 280.
276) Kauffmann, Z. Elektroch. **7**, 733.
277) Kahlenberg, J. phys. Chem. **5**, 355 u. 373.
278) Jones, Caldwell, Am. chem. J. **25**, 349.
279) Rieger, Z. Elektroch. **7**, 871.
280) Manchot, Herzog, Z. anorg. Chem. **27**, 397.
281) Mc. Bain, J. phys. Chem. **5**, 623.
282) Manchot, Glaser, Z. anorg. Chem. **27**, 420.
283) Manchot, Wilhelms, Ber. chem. Ges. **34**, 2479.

1902.

284) Biltz, Z. phys. Chem. **40**, 200.
285) Dunn, J. Soc. chem. Ind. **21**, 390.
286) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **29**, 138.
287) Reitzenstein, Z. anorg. Chem. **32**, 298.

288) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 93 u. 105.
289) Noyes, Sammet, Z. phys. Chem. **41**, 11.
290) Locke, Am. chem. J. 27, 455.
291) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 2, II, S. 228, 240.
292) Fredenhagen, Z. anorg. Chem. **29**, 405.

1903.

293) Glaser, Z. anorg. Chem. **36**, 21.
294) Scharizer, Z. Kryst. **37**, 529.
295) Doelter, Tschermaks Mitt. **22**, 303.
296) Rupp, Ber. chem. Ges. **36**, 164.
297) Benson, J. phys. Chem. **7**, 1 u. 356.
298) Skrabal, Z. anal. Chem. **42**, 359; Z. anorg. Chem. **42**, 79 (1904).
299) Luther, Schilow, Z. phys. Chem. **42**, 641 u. **46**, 777.
300) Johnsen, N. Jb. Min. **1903**, II, 103; Z. Kryst. **41**, 526.
301) Hutchinson, Min. Mag. **13**, 210; Z. Krist. **41**, 408.
301a) Bunte, Schmidt, Journ. Gasbel. **1903**, 481, 503.

1904.

302) Baxter, Z. anorg. Chem. **38**, 232.
303) Zaleski, Z. physiol. Chem. **43**, 11.
304) Kohlschütter, Kutscheroff, Ber. chem. Ges. 37, 3044.
305) Benson, J. phys. Chem. **8**, 116.
306) Abegg, Labendzinski, Z. Elektroch. **10**, 77.
307) Sjollema, Z. anorg. Chem. **42**, 127.
308) Gaubert, Bull. Soc. Min. 27, 213.
308a) Biron, J. russ. phys. Ges. **36**, 489.

1905.

309) Baur, Voerman, Z. phys. Chem. **52**, 467.
310) Koppel, Z. phys. Chem. **52**, 405.
311) Duncan, Pharm. J. [4] **20**, 71.
312) Bellucci, Venditori, Atti Linc. [5] **14**, I, 28 u. 98; Gazz. chim. ital. **35**, II, 518.
313) Hauser, Ber. chem. Ges. **38**, 2707.
314) Zimmermann, Wien. Monatsh. **26**, 1277.
315) Großmann, Hünseler, Z. anorg. Chem. **46**, 361.
316) Tschugaeff, Z. anorg. Chem. **46**, 158.
317) Schäfer, Inaug.-Diss. Breslau; Z. anorg. Chem. **45**, 293.
318) Sheppard, Mees, J. chem. Soc. **87**, 189; Proc. chem. Soc. **21**, 10 u. **22**, 105.
319) Schröder, Z. anorg. Chem. **44**, 1.
319a) Rosenberg, Arch. Kem. Min. Geol. **2**, 1.
319b) Fenton, J. chem. Soc. **87**, 804.

1906.

320) Braune, Stahl u. Eisen **26**, 1357; 1431 u. 1496.
321) Hennis, Dissert. Erlangen.
322) Dollfus, C. r. **143**, 1148.
323) Bellucci, Cecchetti, Atti Linc. [5] **15**. II, 467; Gazz. chim. ital. 37, I, 162.
324) Manchot, Zechentmayer, Lieb. Ann. **350**, 368.
325) Großmann, Schück, Z. anorg. Chem. **50**, 21.
326) Rosenheim, V. J. Meyer, Z. anorg. Chem. 49, 13.

1907.

327) Guichard, C. r. **145**, 807.
328) K. A. Hofmann, Lieb. Ann. **352**, 54.
329) Ellis, Collier, Proc. chem. Soc. **23**, 264; Chem. News 97, 121.
330) Fränckel, Z. anorg. Chem. **55**, 223.
331) Stein, Z. anorg. Chem. **55**, 159.
332) Cambi, Atti Linc. [5] **16**, II, 542 u. 658.
333) Bellucci, Carnevali, Atti Linc. [5] **16**, I, 654 u. **16**, II, 584; Gazz. chim. ital. 37, II, 22; Gazz. chim. ital. 38, I, 63 (1908).
334) Bellucci, de Cesaris, Atti Linc. [5] **16**, II, 740.

335) Hüfner, Z. phys. Chem. **59**, 416.
336) Kohlschütter, Kutscheroff, Ber. chem. Ges. **40**, 873.
337) Just, Ber. chem. Ges. **40**, 3695; Z. phys. Chem. **63**, 385 (1908).
338) Wagner, Tab. z. Eintauchrefraktometer, Sondershausen.
339) Duboin, C. r. **145**, 713.
340) Greiner, Dissert. Jena 1907; N. Jahrb. Min. **1908**, II, 152.
341) Rußner, Phys. Zeitschrift **8**, 120.
342) Herrmann, Chem. Ind. **30**, 152.
343) Miller, J. phys. Chem. **11**, 9.
344) Luther, Rutter, Z. anorg. Chem. **54**, 1.
344a) Graham, J. C., Z. phys. Chem. **59**, 691.
344b) Krafft, Ber. chem. Ges. **40**, 4770.

1908.

345) E. Müller, Z. Elektroch. **14**, 76.
346) Conroy, J. Soc. chem. Ind. **27**, 367.
347) Keppeler, d'Ans, Z. phys. Chem. **62**, 89.
348) Kenrik, J. phys. Chem. **12**, 693.
349) Pascal, C. r. **146**, 231 u. 862.
350) A. Scholz, Wien. Monatsh. **29**, 439.
351) Cambi, Atti Linc. [5] **17**, I, 202 u. 720.
352) Bellucci, de Cesaris, Atti Linc. [5] **17**, I, 424 u. 545; Gazz. chim. ital. **38**, I, 617 u. II, 285.
353) Usher, Z. phys. Chem. **62**, 622.
354) Rosenthaler, Siebeck, Arch. Pharm. **246**, 51.
355) J. Hoffmann, Z. angew. Chem. **21**, 2545.
356) Krafft, Ber. chem. Ges. **40**, 4770.
357) Jordis, Hennis, J. pr. Ch. [2] **77**, 238.
358) Green, J. phys. Chem. **12**, 389.
359) Gortner, J. phys. Chem. **12**, 632.
360) Franzen, O. v. Mayer, Z. anorg. Chem. **60**, 247.
361) Hutchinson, Rep. Brit. Ass. **1908**, 701.
362) Gröber, Dissert. München 1908.

1909.

363) Boeke, Ber. Berl. Akad. **1909**, 632; N. Jahrb. Min. **1909**, II, 43.
364) Krassa, Z. Elektroch. **15**, 491.
365) Bornemann, Schreyer, Metallurgie **6**, 619.
366) Allmand, Z. anorg. Chem. **61**, 202 u. **63**, 168.
367) Cambi, Gazz. chim. ital. **39**, I, 370.
368) Pascal, Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 359 u. 520; C. r. **147**, 242 (1908).
369) W. Biltz, Z. phys. Chem. **67**, 561.
370) Hilpert, Ber. chem. Ges. **42**, 4575.
371) Warlimont, Metallurgie **6**, 83.
372) Birch, Chem. News **99**, 61 u. 73; Analyst **34**, 315.
373) Warynski, Ann. chim. analyt. appl. **14**, 45.
374) Winther, Z. wiss. Photogr. **7**, 409.

1910.

375) Winther, Z. wissensch. Photogr. **8**, 197.
376) Finke, Ann. Phys. [4] **31**, 149.
377) Schreinemakers, Z. phys. Chem. **71**, 109.
378) Richards, Burgess, J. Am. chem. Soc. **32**, 431 u. 1176.
379) Manchot, Huttner, Lieb. Ann. **372**, 153 u. 179.
380) Rosenberg, Ark. Kem. Min. **4**, Nr. 3, 1.
381) Girardet, Bl. Soc. chim. [4] **7**, 1028.
382) Schaper, Z. phys. Chem. **72**, 308.
383) Houstoun, Logie, Phys. Zeitschr. **11**, 672.
383a) Friedrich, Metallurgie **7**, 323.
383b) Thunberg, Skand. Arch. **24**, 90.
383c) Byk, Jaffe, Z. phys. Chem. **68**, 323.

1911.

384) de Schulten, C. r. **152**, 1261.
385) Baxter, Thorvaldson, Cobb, Z. anorg. Chem. **70**, 325; J. Am. chem. Soc. **33**, 319.
386) Hilpert, Beyer, Ber. chem. Ges. **44**, 1608.
387) Feld, Z. angew. Chem. **24**, 97.
388) Andreae, Z. phys. Chem. **76**, 491.
389) Baskerville, Stevenson, J. Am. chem. Soc. **33**, 1104.
390) Rolla, Atti Linc. [5] **20**, I, 112.
391) Romijn, Chem. Ztg. **35**, 1300 u. 1421.
392) Kohlschütter, Sazanoff, Ber. chem. Ges. **44**, 1423.
393) Ruff, Goecke, Z. angew. Chem. **24**, 1459.
394) Boecke, N. Jahrb. Min. **1911**, I, 48.
395) Boselli, C. r. **152**, 374 u. 602.
396) Winther, Z. wiss. Photogr. **9**, 230.
397) Kamerlingh-Onnes, Perrier, Akad. Amsterdam. Versl. **20**, 77 u. 803.
398) Weiß, C. r. **152**, 367.
399) Madelung, Z. physiol. Chem. **71**, 204.

1912.

400) Winther, Z. Elektroch. **18**, 138.
401) Kremann, Noß, Wien. Monatsh. **33**, 1205.
402) Kremann, Noß, Wien. Monatsh. **33**, 1211.
403) Wilke-Dörfurt, Heyne, Ber. chem. Ges. **45**, 1012; Heyne, Dissert. Göttingen.
404) Peters, Z. anorg. Chem. **77**, 137.
405) Ferratini, Gazz. chim. ital. **42**, I, 138.
406) Kittl, Z. anorg. Chem. **77**, 335.
407) Juschkewitsch, Met. **9**, 543.
408) Günzburg, Dissert. Karlsruhe.
409) Jackson, J. Am. chem. Soc. **34**, 1470.
410) Ehlert, Hempel, Z. Elektroch. **18**, 727.
411) Schiller, Z. phys. Chem. **80**, 641.
412) Rolla, Ansaldo, Atti Linc. [5] **21**, I, 272.
413) Hempel, Schubert, Z. Elektroch. **18**, 729.
413a) Kamerlingh-Onnes, Oosterhuis, Akad. Amst. Versl. **21**, 275.
414) Röhmann, Shmamine, Bioch. Z. **42**, 235.

1913.

414a) Kresta, Ber. Wien. Akad. **122** (IIa), 1923.
415) Mixter, Z. anorg. Chem. **83**, 97.
416) Haan, Met. Erz. **10**, 83.
417) Mixter, Z. anorg. Chem. **83**, 103 u. Sill. Am. J. Sci. [4], **36**, 55.
418) Henderson, Weiser, J. Am. chem. Soc. **35**, 239.
419) Wirth, Z. anorg. Chem. **79**, 360.
420) Tutton, Pr. roy. Soc. A **88**, 361; Z. Kryst. **52**, 433.
421) Wirth, Z. angew. Chem. **26**, 81.
422) Grünberg, Z. anorg. Chem. **80**, 337.
423) Wologdine, C. r. **157**, 121.
424) Mc Kenzie, Am. chem. J. **50**, 308.
425) Rolla, Accame, Atti Linc. [5] **22**, II, 109.
426) Calzolari, Atti Linc. [5] **22**, I, 787.
427) Venditori, Atti Linc. [5] **22**, I, 162.
428) Merry, Dissert. Würzburg, s. a. 447.
429) Ephraim, Z. phys. Chem. **81**, 513.
430) Ephraim, Z. phys. Chem. **83**, 196.
431) Ephraim, Linn, Ber. chem. Ges. **46**, 3742.
432) Florentin, Bl. Soc. chim. [4] **13**, 362.
433) Ruff, Gersten, Ber. chem. Ges. **46**, 394.
434) Ennos, Pr. Cambridge Soc. **17**, 182.
435) Moles, Ann. Soc. Fis. Quim. **11**, 196.
436) Costachescu, Spacu, Ann. scient. Univ. Jassy 7, 132; C. B. **1912**, I, 132.
437) Winther, Z. wissensch. Photogr. **11**, 60.
438) Warynski u. Towtkiewicz, Ann. chim. analyt. appl. **18**, 130.
438a) Kamerlingh-Onnes, Oosterhuis, Akad. Amst. Versl. **22**, 1033.
438b) Anderson, Proc. roy. Soc. Edinb. **33**, I. 35.

1914.

439) Barnebey, J. Am. chem. Soc. **36**, 1429; **37**, 1481.
440) Rinne, Fortschr. Min. **7**, 397; Z. Min. **1914**, 705.
441) Schlaepfer, Niggli, Z. anorg. Chem. **87**, 52.
442) de Forcrand, C. r. **158**, 20.
443) Colani, C. r. **158**, 794.
444) Kallenberg, Z. anorg. Chem. **88**, 355.
445) Spacu, Ann. scient. Univ. Jassy **8**, 24 u. 162; C. B. **1914**, I, 2142 u. **1914**, II, 608.
446) Bragg, Proc. roy. Soc. A **89**, 468.
447) Manchot, Ber. chem. Ges. **47**, 1601 u. 1614.
448) Bellucci, Gazz. chim. ital. **44**, II, 384.
449) Siegel, Z. phys. Chem. **87**, 659.
450) Ishiwara, Sc. rep. Tohoku imp. Univ. [1] **3**, 303.
450a) Bellucci, Rend. della Soc. chim. Ital. 1914, Bd. IV.
450b) Tschugaeff, Orelkin, Z. anorg. Chem. **89**, 401.
450c) Goldberg, Dissertation Dresden 1914.
450d) Bicskei, Thèse Budapest 1914, Tab. ann. VI, 842.

1915.

451) Stepniczka-Marinković, Wien. Monatsh. **36**, 831.
452) Grant, James, J. Am. chem. Soc. **37**, 2652.
453) H. O. Hofmann, Wanjukoff, Z. Kryst. **55**, 111.
454) Neidle, Witt, J. Am. chem. Soc. **37**, 2360.
455) Spacu, Ann. scient. Univ. Jassy **9**, 117 u. 337; C. B. **1915**, II, 349 u. **1916**, I, 403.
456) Mixter, Z. anorg. Chem. **92**, 385.
457) Weiß, Frankamp, Akad. Amsterd. Versl. **24**, I, 318.
458) Konstantinow, Seliwanow, Z. Kryst. **55**, 198.
459) Doroschewski, Pawlow, J. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1313.
459a) Honda, Ishiwara, Sc. Rep. Tohoku. Univ. **4**, 215.

1916.

460) Schad, Bornemann, Met. Erz. **13**, 251.
461) Weinland, Alber, Schweiger, Arch. Pharm. **254**, 521.
462) Quartaroli, Gazz. chim. ital. **46**, II, 219.
463) Neidle, Crombie, J. Am. chem. Soc. **38**, 2607.
464) Mc Arthur, J. phys. Chem. **20**, 545.
465) Pickering, J. chem. Soc. (Lond.) **109**, 235.

1917.

466) E. Müller, Das Eisen u. seine Verbindungen (Dresden u. Leipzig 1917, Th. Steinkopff).
467) Weinland, Gruhl, Arch. Pharm. **255**, 467.
468) Ford, Trans. Connect. Ac. Sc. **22**, 21.
469) Hammick, J. chem. Soc. (Lond.) **111**, 379.
470) Edgar, J. Am. chem. Soc. **39**, 914.
471) Gaubert, C. r. **164**, 46.
471a) Ephraim, Millmann, Ber. chem. Ges. **50**, 530.
471b) Wherry, Larsen, J. Washington Acad. 7, 368.

1918.

471c) Maxted, J. Soc. chem. Ind. **37**, 105.
472) Tutton, Proc. roy. Soc. A **94**, 352 u. 362.
473) H. J. Smith, J. Am. chem. Soc. **40**, 879.
474) Ephraim, Ber. chem. Ges. **51**, 644.
475) Hutin, Rev. produits chim. **21**, 313.
475a) Cabrera, J. Chim. phys. **16**, 442.
475b) Quartaroli, Gazz. chim. ital. **48**, 86; **45** (1915) 139.

1919.

476) Whiteley, Hallimond, J. Iron Inst. **1919**, 199 u. 270 (s. a. Stahl u. Eisen **40**, 1133, Ref.).
477) Kolthoff, Chem. Weekbl. **16**, 450.

478) Hostetter, Roberts, J. Am. chem. Soc. **41**, 1337.
479) Löfmann, Z. anorg. Chem. **107**, 241.
480) Baudisch, Ber. chem. Ges. **52**, 40.

1920.

481) Grube, Gmelin, Z. Elektroch. **26**, 459.
482) Dhar, Akad. Amsterdam Versl. **29**, 479.
483) J. Meyer, Ber. chem. Ges. **53**, 77.
484) Wyckoff, Sill. Am. J. Sci. [4] **50**, 317.
485) W. Biltz, Hüttig, Z. anorg. Chem. **109**, 89 u. 111.
486) Stocker, Z. phys. Chem. **94**, 149.
487) Wardlaw, Clews, J. chem. Soc. **117**, 1093.
488) Wardlaw, Carter, Clews, J. chem. Soc. **117**, 1241.
489) Maquenne, Demoussy, C. r. **171**, 65.
490) Baudisch, Mayer, Biochem. Zeitschr. **107**, 1.
490a) Gire, C. r. **171**, 174.

1921.

491) Heydweiller, Z. anorg. Chem. **116**, 42.
492) Thomas, Williams, J. chem. Soc. **119**, 749.
493) Kjellin, Svensk. kem. Tidskr. **33**, 213.
494) Guertler, Meißner, Met. **18**, 438 u. 466.
494b) Chaudron, C. r. **172**, 152; Ann. Chim. [9] **16**, 221; Chimie et Industrie **8**, 959 (1922); Rev. Metall. **21**, 462 (1923).
495) Foex, Ann. Physique [9] **16**, 174.
496) Falckenberg, Z. Phys. **5**, 70.
497) Treadwell, Helv. chim. Acta **4**, 982.
498) Weinland, Sierp, Z. anorg. Chem. **117**, 68.
499) Baudisch, Ber. chem. Ges. **54**, 406 u. 413; J. biolog. Chem. **48**, 489.
500) Beilstein, Handb. d. org. Chem. III, 506 (4. Aufl.).
500a) Kallauner, Matejka, Chemické listy **8**, 247; Tab. Ann. V, 2, 1059.
500b) Centnerszwer, Reichinstein, Tab. Ann. V, 2, 790.
500c) Kendall, Davidson, J. Amer. chem. Soc. **43**, 979.
500d) Madelung, Fuchs, Ann. Phys. [4] **65**, 305.

1922.

501) Clendinnen, J. chem. Soc. **121**, 801.
502) Mittra, Dhar, Z. anorg. Chem. **122**, 146.
503) Klemenc, Bunzl, Z. anorg. Chem. **122**, 315.
504) Roberts, Smith, Richardson, Phil. Mag. [6] **44**, 912.
505) Miyamoto, Japan. J. Chem. **1**, 58; Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. **1**, 31.
506) Eppley, Vosburgh, J. Am. chem. Soc. **44**, 2148.
507) Herschkowitsch, Z. anorg. Chem. **125**, 147.
508) Eastman, J. Am. chem. Soc. **44**, 975.
508a) v. Eckermann, Geol. Förm. Förhandl. **44**, 274
508b) Limann, Z. Phys. **8**, 14.

1923.

509) Rivett, Clendinnen, J. chem. Soc. **123**, 1634.
510) L. Wöhler, Günther, Z. Elektroch. **29**, 276.
511) Banerjee, Z. anorg. Chem. **128**, 343.
512) Hedvall, Heuberger, Z. anorg. Chem. **128**, 1.
513) Schumb, J. Am. chem. Soc. **45**, 342.
514) Carter, Butler, J. chem. Soc. **123**, 2370 u. 2380.
515) Tacke, Chem. Ztg. **47**, 845.
516) v. Wartenberg in Landolt-Börnstein (5. Aufl.): Tabellen II, 1418.
517) Tutton, Z. Kryst. **58**, 40; s. a. Phil. Trans. roy. Soc., A **216**, 1 (1915); **218** (1919), 395.
518) Schlesinger, Salathe, J. Am. chem. Soc. **45**, 1863.
519) W. Biltz, Z. anorg. Chem. **130**, 93.
520) Tammann, Z. anorg. Chem. **134**, 273 (1924).
521) Jellinek, Krebs, Z. anorg. Chem. **130**, 263.

522) Mulligan, Pr. Trans. Soc. Can. [3] 17, Sekt. III, 121.
523) Gerlach, Magnetismus u. Atombau, Erg. d. exakt. Naturw. II, S. 130.
524) Goard, Rideal, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A. **105**, 135.
524a) Tillmans, Klarmann, Z. angew. Chem. **36**, 94, 103, 111, 113.
524b) Berry, J. chem. Soc. **123**, 1109.

1924.

525) Ley, Schwarte, Münnich, Ber. chem. Ges. **57**, 349.
526) Shipley, Mc. Haffie, Can. Chem. Met. **8**, 5 u. 121.
527) Guertler, Lüder, Met. Erz. **21**, 65 u. 329.
528) Meyer, Bratke, Z. anorg. Chem. **135**, 289.
529) Bergstrom, J. Am. chem. Soc. **46**, 2631.
530) Weiß, J. Physique [6] **5**, 129.
531) Atkins, Nature **114**, 275.
532) Caven, Ferguson, J. chem. Soc. **125**, 1307.
533) Haehnel, J. pr. Chem. [2] **108**, 187.
534) Chatterjee, Dhar, J. phys. Chem. **28**, 1009.
535) Levi, Ferrari, Atti Linc. [5] **33**, I, 516.
535a) Banerji, Dhar, Z. anorg. Chem. **134**, 178.
536) Manchot, Z. anorg. Chem. **140**, 22.
537) Manchot, Linckh, Z. anorg. Chem. **140**, 37.
538) Moser, Herzner, Z. anal. Chem. **64**, 81.
539) W. Biltz, Birk, Z. anorg. Chem. **134**, 125.
540) Chaudron, Forestier, C. r. **178**, 2173.
541) Ussow, N. Jb. Min. **1924**, II, 332.
542) Manchot, Oberhauser, Z. anorg. Chem. **138**, 189 u. **139**, 40.
543) E. Müller, Möllering, Z. anorg. Chem. **141**, 111.
543a) Knop, J. Am. chem. Soc. **46**, 263.
544) Wells, Sill. Am. J. Sci. [5] **8**, 428.
545) Warburg, Biochem. Z. **152**, 479.
546) Verhoeff, Chem. Weekbl. **21**, 469 u. 471.
547) Manchot, Jahrstorfer, Zepter, Z. anorg. Chem. **141**, 45.
548) Spitalsky, Petin, Z. phys. Chem. **113**, 161.
548a) Jackson, Phil. Trans. R. Soc. **224**, 1.
548b) Sasaki, Z. anorg. Chem. **137**, 181.
548c) Clark, Amer. Journ. Sci (Sill.) [5] **7**, 1.

1925.

549) Paneth, Ber. chem. Ges. **58**, 1138.
550) Wyckoff, Crittenden, J. Am. chem. Soc. **47**, 2876; Z. Kryst. **63**, 144.
551) W. Traube, Lange, Ber. chem. Ges. **58**, 2773.
552) Weitz, Müller, Ber. chem. Ges. **58**, 363; H. Müller, Dissert. Halle, 1926.
553) Klemenc, Ber. chem. Ges. **58**, 492.
554) Whitmann, Russel, Davis, J. Am. chem. Soc. **47**, 70.
555) Maier, U. S. Bureau Min. Tech. Papers, **1925**, Nr. 360.
556) Fireman, Ind. and eng. Chem. **17**, 603; **18**, 286 (1926).
557) Baudisch, J. biol. Chem. **64**, 753 u. 771; Naturw. **13**, 749.
558) Rakshit, Z. Elektroch. **31**, 97.
559) Occleshaw, J. chem. Soc. **127**, 2598.
560) Hedvall, Verh. Geol. Ver. Stockholm, **1925**, S. 47.
561) Keil, Dammann, Stahl-Eisen **45**, 890.
562) Zambonini, Restaino, Ch. Zbl. **1925**, II, 2048.
563) Weiland, Dissert. Aachen 1925.
564) W. Biltz, Z. anorg. Chem. **148**, 145.
565) Hamacher, Dissert. Aachen 1925.
566) Ferguson, J. Washington Acad. **15**, 279.
567) Tammann, Z. anorg. Chem. **149**, 21.
568) Britton, J. chem. Soc. **127**, 2110.
569) Mittra, Dhar, J. phys. Chem. **29**, 376.
570) Foex, C. r. **180**, 919.
571) Collenberg, Sandved, Z. anorg. Chem. **149**, 191.
572) Kolthoff, Rec. Trav. chim. **45**, 923.

573) R. Müller, Z. anorg. Chem. **142**, 130.
573a) Heydweiller, Phys. Z. **26**, 538.
573b) K. A. Hoffmann, Hartmann, Nagel, Ber. chem. Ges. **58**, 808.
573c) Hahn, Wolf, Z. anorg. Chem. **144**, 127.

1926.

574) Weichselfelder, Lieb. Ann. **447**, 64.
575) v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **151**, 326.
576) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente, VIII, Skrift. ut. a. d. Norsk. Vid. Acad., Oslo. I, Mat.-Nat. Kl. **1926**, Nr. 8; vgl. auch VI und VII, ebenda **1926**, Nr. 1 u. 2 u. Ber. chem. Ges. **60**, 1270 (1927).
577) Ipatiew, Ber. chem. Ges. **59**, 1412.
578) W. Biltz, Klemm, Z. anorg. Chem. **152**, 294.
579) Rakshit, Z. Elektroch. **32**, 276.
580) Agde, Barkholt, Z. angew. Chem. **39**, 851.
581) Ferrari, Atti Linc. [6] **3**, 324.
582) Benrath, Z. anorg. Chem. **151**, 21.
583) Carter, Hartshorne, J. chem. Soc. **128**, 363.
584) Bruzs, J. phys. Chem. **30**, 680.
585) Funk, Binder, Z. anorg. Chem. **155**, 327.
586) Cambi, Szegö, Atti Linc. [6] **4**, 491 u. 588.
587) Kolthoff, Vleeschhouwer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 923.
588) Manchot, Linckh, Ber. chem. Ges. **59**, 406.
589) Manchot, Linckh, Ber. chem. Ges. **59**, 412.
590) Manchot, Gall, Ber. chem. Ges. **59**, 1056.
590a) Tammann, Bätz, Z. anorg. Chem. **151**, 129.
590b) Francis, J. Am. chem. Soc. **48**, 655.
591) Manchot, Ber. chem. Ges. **59**, 2445.
592) Küster, Z. physiol. Chem. **155**, 157 u. Ber. chem. Ges. **59**, 1015.
593) Agde, Holtmann, Z. anorg. Chem. **158**, 316.
594) Rouyer, C. r. **183**, 46.
595) Ephraim, Ber. chem. Ges. **59**, 1219.
596) Berkman, Zocher, Z. phys. Chem. **124**, 318.
597) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **153**, 126.
598) Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 40.
599) Hennichs, Bioch. Z. **171**, 314.
599a) Ostersetzerówna, Roczniki Chemji **6**, 679; Chem. Zbl. **1927**, I, 2968.
599b) Haber-Chuwisowa, Roczniki Chemji **6**, 700; Chem. Zbl. **1927**, I, 2968.
599c) Smith, Spoehr, J. Am. chem. Soc. **48**, 107.

1927.

600) Höfer, Mitt. Kaliforschungsinst. **1927**, 58.
601) Hassel, Salvesen, Z. phys. Chem. **128**, 345.
602) Wilke-Dörfurt, Balz, Z. anorg. Chem. **159**, 197.
603) Reihlen, v. Friedolsheim, Lieb. Ann. **457**, 71.
604) Scholder, Ber. chem. Ges. **60**, 1510 u. 1525.
605) Westenbrink, Rec. Trav. chim. [4] **8**, 105 u. Akad. Amsterdam Versl. **35**, 913.
605a) Ray, Quart. Journ. Ind. chem. Soc. **4**, 37.
606) Kurtenacker, Werner, Z. anorg. Chem. **160**, 333.
607) Moles, Crespi, Z. phys. Chem. **130**, 337.
608) Rabi, Phys. Rev. [2] **29**, 174.
609) Weinland, Effinger, Beck, Arch. Pharm. **265**, 352.
610) Morris, J. Am. chem. Soc. **49**, 979.
611) Natta, Casazza, Atti Linc. [6] **5**, 803. Natta, Gazz chim. ital. **58** (1928), 344.
612) Cambi, Szegö, Gazz. chim. ital. **57**, 536; Atti Linc. [6] **6**, 448.
613) Osaka, Yaginuma, Z. phys. Chem. **130**, 480.
614) Manchot, Gall, Ber. chem. Ges. **60**, 2318.
615) Manchot, Lieb. Ann. **459**, 47.
616) Halvorson, Starkey, J. phys. Chem. **31**, 626.
617) Rakshit, Z. Elektroch. **33**, 578.
618) Greulich, Z. anorg. Chem. **168**, 197.
619) Ladenburg, Z. phys. Chem. **126**, 133.

620) Bruni, Ferrari, Z. phys. Chem. **130**, 488; s. a. Ferrari, Atti Linc. [6] **6**, 56.
621) Groebler, Oberhoffer, Stahl-Eisen **47**, 1984.
622) Schenck, Dingmann, Z. anorg. Chem. **166**, 113.
623) Gall, Mengdel, Ber. chem. Ges. **60**, 86.
624) Bagdasarian, Trans. Am. elektroch. Soc. **51**, 449.
625) Biltz, Rahlfs, Z. anorg. Chem. **166**, 351.
626) Greig, Sill. Am. J. Science [5] **13**, 133.
627) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **457**, 1.
627a) Simon, Kötschau, Z. anorg. Chem. **164**, 101.
627b) L. Fresenius, A. Eichler, H. Lederer, Z. anorg. Chem. **160**, 273.
627c) L. Fresenius, H. Lederer, Z. anorg. Chem. **166**, 99.
627d) Cabrera, Revista Real. Acad. de Ciencias exactas [2] **23**, 177.
627e) Schaefer, Matossi, Dane, Z. Phys. **45**, 493.
627f) Tammann, Schaarwächter, Z. anorg. Chem. **167**, 401.
627g) Dreisch, Z. Phys. **40**, 714.
627h) Carter, Megson, J. chem. Soc. **1927**, 2023.
627i) Pauling, J. Am. chem. Soc. **49**, 765.

1928.

628) Deiss, Schikorr, Z. anorg. Chem. **172**, 32.
629) Mittasch, Kuß, Emert, Z. anorg. Chem. **170**, 193; Z. Elektroch. **34**, 159.
630) Flöttmann, Z. analyt. Chem. **73**, 1.
631) W. Jander, Rothschild, Z. anorg. Chem. **172**, 129.
632) Agde, Schimmel, Z. anorg. Chem. **173**, 111.
633) Ruff, Z. angew. Chem. **41**, 737.
634) Brill, Mark, Z. phys. Chem. **133**, 443.
635) Ralston, Wilkinson, J. Am. chem. Soc. **50**, 258.
636) Groebler, Z. Physik **48**, 567.
637) Krause, Z. anorg. Chem. **174**, 145.
638) Reihlen, v. Friedolsheim, Oswald, Lieb. Ann. **465**, 72.
639) Manchot, Lieb. Ann. **465**, 304; Gazz. chim. ital. **58**, 560.
640) Kolthoff, Maßanalyse II, Berlin, S. 297.
641) Jellinek, Rudat, Z. anorg. Chem. **175**, 281.
642) Manchot, Lehmann, Lieb. Ann. **460**, 179.
643) C. Wagner, Preiß, Z. anorg. Chem. **168**, 265 u. 279 (1927).
644) Baudisch, Naturwiss. **16**, 542.
645) Simon, Kötschau, Z. anorg. Chem. **168**, 129 (1927).
646) Schimmel, Z. anorg. Chem. **176**, 285.
647) Manchot, Gall, Ber. chem. Ges. **61**, 2393.
648) Forestier, Ann. Chim. [10] **9**, 316.
649) Miyamoto, Bull. chem. Soc. Jap. **3**, 137.
650) Tutton, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **118**, 367, 393.
651) Shibata, Fukushima, Bull. chem. Soc. Jap. **3**, 118; Chem. Zbl. **1928**, II, 794.
652) Aschan, Finska Kemistsamfundets Medd. **37**, 40; Chem. Zbl. **1928**, II, 1866.
653) Cesàro, Bull. Acad. roy. Belg. Cl. Science [5] **14**, 260.
654) Saal, Rec. Trav. chim. Pays Bas. [4] **47**, 385.
655) Weiß, Foex, C. r. **187**, 744.
656) Welo, Phil. Mag. [7] **6**, 481.
657) Ferrari, Baroni, Atti Linc. [6] **7**, 848.
658) Ferrari, Carugati, Atti Linc. [6] **8**, 306.
659) Cambi, Atti Linc. [6] **8**, 535; Gazz. chim. ital. **59**, 56 (1929).
660) Goldschmidt, Askenasy, Pierros, Ber. chem. Ges. **61**, 223.
661) Handovsky, Z. physiol. Chem. **176**, 79.
662) Friend, Pritchett, J. chem. Soc. **130**, 3227.
663) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **464**, 101.
663a) Sweeney, Trans. Am. elektrochem. Soc. **53**, 209.

1929.

664) Schimmel, Ber. chem. Ges. **62**, 963.
665) Manchot, Davidson, Ber. chem. Ges. **62**, 681.
666) Oberhauser, Schormüller, Ber. chem. Ges. **62**. 1482.
667) Schikorr, Z. Elektrochem. **35**, 62 u. 65.

668) Ditz, Z. Elektrochem. **35**, 392.
669) Roth, Bertram, Z. Elektrochem. **35**, 297.
670) Schlesinger, van Valkenburgh, J. Am. chem. Soc. **51**, 1323.
671) Millar, J. Am. chem. Soc. **51**, 215.
672) Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan **4**, 65 u. 132; Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. **11**, 81
673) A. u. H. Benrath, Z. anorg. Chem. **179**, 369.
674) Fricke, Morse, Phil. Mag. [7] **7**, 129.
675) Cameron, Crockford, J. phys. Chem. **33**, 709.
676) Cambi, Clerici, Atti Linc. [6] **9**, 519.
677) Herty, Fitterer, Ind. eng. Chem. **21**, 51.
678) Baudisch, Z. wissensch. Bäderk. Nr. 6.
679) Ferrari, Celeri, Giorgi, Atti Linc. [6] **9**, 782.
680) Manchot, Lehmann, Lieb. Ann. **470**, 255.
681) Manchot, Lieb. Ann. **470**, 261.
682) Manchot, Enk, Lieb. Ann. **470**, 275.
683) Reihlen, Gruhl, v. Hessling, Lieb. Ann. **472**, 268.
684) Müller, Henecka, Z. anorg. Chem. **181**, 159.
685) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **473**, 289.
686) Ruff, Ascher, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 193.
687) Wilke-Dörfurt, Schliephake, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 306.
688) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **469**, 257.
689) Roth, Zeumer, Müller, Z. angew. Ch. **42**, 981.
690) Ferrari, Giorgi, Atti Linc. [6] **9**, 1134.
691) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **475**, 1 u. 19.
692) Franke, Lieb. Ann. **475**, 37.
693) Schrager, Chem. News **138**, 354.
694) Petow, Kosterlitz, Z. ges. exp. Medizin **65**, 807.
695) Wilke-Dörfurt, Mureck, Z. anorg. Chem. **184**, 121.
696) Ferrari, Ingami, Atti Linc. [6] **10**, 253.
697) Hale, J. phys. Chem. **33**, 1633.
698) Bancroft, J. phys. Chem. **33**, 1184.
699) Wilke-Dörfurt, Balz, Weinhardt, Z. anorg. Chem. **185**, 417.
700) Duff, Bills, J. chem. Soc. **1929**, 413.

Nachtrag.

701) Risse, Strahlentherapie **38**, 578 (1929); Chem. Zbl. **1930**, I, 1748.
702) Hac, Netuka, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaque **1**, 521 (1929); Chem. Zbl. **1930**, I, 521.
703) Carsley, J. phys. Chem. **34**, 178 (1930).
704) Dahr, J. phys. Chem. **29**, 799 (1925); **30**, 939 (1926); **32**, 1663 (1928); **34**, 711 (1930).
705) Woltjer, Wiersma, Akad. Amsterd. Proc. **32**, 735 (1929).
706) Ferrari, Giorgi, Atti. Linc. [6] **10**, 522 (1929).
707) Gibson, Driscoll, Jones, J. chem. Soc. London **1929**, 1440.
708) Cameron, J. phys. Chem. **34**, 692 (1930).
709) Bogitch, C. r. **189**, 581 (1929).
710) Neumann, Z. Elektroch. **35**, 42 (1929).
711) Kimmins, Journ. chem. Soc. **55**, (1889), 148.
712) Cambi, Gazz. chim. ital. **59** (1929) 770.
713) Devoto, Guzzi, Gazz. chim. ital. **59** (1929) 591.

Verbindungen des dreiwertigen Eisens.

Ferriverbindungen.

(A. Kurtenacker-Brünn).

Allgemeine Übersicht.

Die Tatsache, daß zwei durch ihren Sauerstoffgehalt unterschiedene Oxyde des Eisens existieren, wurde zuerst von Lavoisier (1782) erkannt. Doch nahmen Berthollet sowie Thénard später eine ganze Reihe von Oxydationsstufen des Eisens an. Die heutige Einteilung in Ferro- und Ferriverbindungen geht auf Proust und besonders auf Berzelius zurück. (Näheres vgl. Kopp, Geschichte der Chemie. Bd. IV, S. 145.)

Darstellung und Verwendung.

Die Darstellung der Ferrisalze erfolgt durch Oxydation des metallischen Eisens oder der Ferroverbindungen mittels HNO_3, $HClO_3$, Cl_2, Br_2 usw. oder durch Elektrolyse. Der Verlauf einzelner Oxydationsreaktionen ist bereits bei den Ferrosalzen (S. B 8) beschrieben.

Anwendung der Ferriverbindungen: Die natürlich vorkommenden Ferriverbindungen, hauptsächlich die Oxyde, dienen zur hüttenmännischen Gewinnung des Eisens, als Ausgangsmaterial zur Herstellung einzelner Ferrisalze, als Katalysatoren bei verschiedenen technischen Prozessen (SO_3-Darstellung) usw. Ferrisalze finden Anwendung als Beizen in der Färberei, viele dienen pharmazeutischen Zwecken, einzelne organische Salze (Oxalat, Tartrat, Citrat) werden wegen ihrer Lichtempfindlichkeit in der Photographie benutzt. Im Laboratorium macht man von der oxydierenden Wirkung der Ferrisalze vielfachen Gebrauch, man verwendet sie ferner als Reagens auf organische Säuren, Phenole usw.

Eigenschaften der Ferrisalze.

Die allgemeine Regel, daß die basischen Eigenschaften der Metallhydroxyde mit steigender Wertigkeit abnehmen, trifft auch bei den Eisenhydroxyden zu. Das Ferrihydroxyd ist als Base viel schwächer als das Ferrohydroxyd. Damit hängt die stärkere hydrolytische Spaltung der Ferrisalze gegenüber den Ferrosalzen zusammen, sowie besonders die sehr ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung bei den $Fe^{\cdots}$-Ionen.

Außer den Salzen einzelner Sauerstoffsäuren (Nitrat, Perchlorat, Sulfat) gibt es kaum eine Ferriverbindung, welche nicht erhebliche Mengen von komplexen Kationen oder Anionen enthielte. Sogar in den genannten Sauerstoffsalzen liegen Andeutungen für die Anwesenheit von Komplexen vor (siehe Lichtabsorption S. B 140). Ferrichlorid und -bromid sind deutlich komplex, das Fluorid, Phosphat,

Arseniat, die organischen Ferrisalze enthalten das einfache Ferriion nur spurenweise, ihre Lösungen geben daher nur die empfindlichsten $Fe^{\cdots}$-Reaktionen. (Näheres bei den einzelnen Salzen.) In bezug auf die Komplexbildung ähnelt das Ferriion dem $Cr^{\cdots}$-Ion; Unterschiede bestehen jedoch in der außerordentlich großen Beständigkeit und Mannigfaltigkeit der komplexen Ferricyanverbindungen, denen nur wenige ähnliche Chromverbindungen gegenüberstehen, anderseits in der sehr wenig ausgeprägten Fähigkeit des Ferriions, komplexe Ammoniakate zu bilden, die wiederum bei Chrom eine große Rolle spielen.

Nachstehend sind in erster Linie die allgemeinen Eigenschaften der einfachen Ferriverbindungen berücksichtigt, das abweichende Verhalten der komplexen Salze ist bei den Einzelverbindungen nachzusehen.

Feste Ferrisalze.

Die ***Farbe*** der wasserfreien einfachen Ferrisalze ist weiß, gelblich oder braun. Die wasserhaltigen Salze der Sauerstoffsäuren (Nitrat, Perchlorat, Sulfat, Alaune), die im wesentlichen das $Fe^{\cdots}$-Ion bzw. nach Werner und Weinland[748]) das Hexaquoion $[Fe(H_2O)_6]^{\cdots}$ enthalten, sind farblos oder schwach violett gefärbt. Nach Bonnell und Perman[793]) ist anzunehmen, daß den reinen Salzen und demnach dem Ferriion die schwach violette Farbe eigentümlich ist. Die Autoren zeigten nämlich, daß die Kristalle von Ammoniumeisenalaun nur dann farblos auftreten, wenn man sie aus nahezu neutraler Lösung kristallisieren läßt; aus stark sauren Flüssigkeiten entstehen dagegen stets violette Kristalle. In der neutralen Lösung ist durch Hydrolyse gebildetes kolloides Ferrihydroxyd zugegen, das die Eigenfarbe des Alaunes gerade verdeckt, in der sauren Lösung, wo keine Hydrolyse stattfindet, tritt die Eigenfarbe hervor. Christensen[461]) vertrat früher die abweichende Ansicht, daß die Violettfärbung der Alaunkristalle durch einen geringen Gehalt an Manganisalz verursacht werde, die reinen Kristalle dagegen farblos seien.

Das wasserhaltige Ferrichlorid ist gelbbraun gefärbt, es enthält nicht das einfache Ferriion, sondern chlorhaltige Komplexe (s. S. B 174).

Kristallform: Viele Ferriverbindungen, wie Fe_2O_3, FeOOH, die Spinelle, Alaune, die komplexen Acetate und Oxalate sind den entsprechenden Aluminium- und Chromverbindungen isomorph. In Silicaten vermögen sich Fe^{III} und Al ohne tiefgreifende Änderung der Eigenschaften gegenseitig zu vertreten.

Magnetismus: Mit Ausnahme der ferromagnetischen Ferrite sind fast alle Ferriverbindungen paramagnetisch. Diamagnetisch ist nach Welo[1074]) nur eine Pentacyanverbindung. Wiedemann[251]) hat bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über den Magnetismus festgestellt, daß die auf 1 Atom Metall berechneten Magnetismen der einfachen Ferrisalze (Chlorid, Sulfat usw.) untereinander gleich sind (Atommagnetismus). Komplexe Salze zeigen mitunter beträchtliche Abweichungen, ohne daß bisher ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Grad der Komplexität und dem Magnetismus festgestellt werden konnte. Setzt man den Atommagnetismus des Eisens im Ferrichlorid gleich 100, so ergeben sich nach Wiedemann folgende Zahlen für einzelne andere Ferrisalze (vgl. auch [230])).

$FeCl_3$	100	K_3FeF_6	88,4
$K_3Fe(C_2O_4)_3$	102,4	$K_3Fe(CN)_6$	16,1

Pascal[507]) untersuchte ebenfalls einige Komplexsalze des Eisens und kam zu folgenden magnetischen Suszeptibilitäten für Lösungen, die 2,85 g Fe im Liter enthielten.

$FeCl_3$	$-1,2 \cdot 10^{-7}$	$Na_6Fe_2(P_2O_7)_3$	$-2,39 \cdot 10^{-7}$
$K_3Fe(CN)_6$	$-6,55 \cdot 10^{-7}$	$Na_3Fe(PO_3)_6$	$-0,66 \cdot 10^{-7}$

Die komplexen organischen Ferrisalze zeigen nach Hagen[656]) ebenfalls sehr weitgehende Unterschiede in der Magnetisierbarkeit. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf die gleichen Mengen Eisen in den festen reinen Salzen, wobei die Suszeptibilität des sublimierten Ferrichlorides gleich 1 gesetzt wurde:

$FeCl_3$	1,000	Eisenlactat	0,810
Fe_2O_3	0,116	Eisenmalat	0,675
Eisenformiat	0,784	Eisentartrat	0,634
Eisenacetat	0,553	Eisencitrat	0,493
,, (basisch) . .	0,540	Eisensaccharat.	1,010
Eisenvalerianat	0,459		

Aus Messungen der Suszeptibilität fester Ferrisalze, die im einzelnen später aufgeführt werden, sind nach einer Zusammenstellung von Cabrera[822c]) die folgenden Magnetonenzahlen (Weiß) berechnet worden.

Alaun	Alaun, wasserfr.	Chlorid	Sulfat	
29,15	28,9	28,7	28,9	29
K.-Onnes, Osterhuis	Honda, Ishiwara			Theodoridès.

Vergleiche hierzu Magnetismus des Fe˙˙˙-Ions.

Welo[1074]) bestimmte die magnetische Suszeptibilität einer großen Zahl von komplexen Ferrisalzen. Die Salze wurden in festem Zustande in Pulverform untersucht und zwar bei Zimmertemperatur (20° C), unter Eiskühlung und unter Kühlung mit fester Kohlensäure. Eine Auswahl der Resultate ist in der nebenstehenden Tabelle wiedergegeben.

χ bedeutet die spezifische magnetische Suszeptibilität bei 20° C, C und Θ sind die Konstanten der Curie-Weißschen Gleichung $\chi_A(T - \Theta) = C$. Sie ergeben sich aus der Messung von χ_A (Atomsuszeptibilität) bei zwei verschiedenen Temperaturen; p ist die durch die Gleichung $p = 14{,}07 \sqrt{C}$ gegebene Zahl der Magnetonen.

Wie man sieht, hat p bei der Mehrzahl der komplexen Ferrisalze denselben Wert wie bei den einfachen Salzen, nämlich 28—29. Abweichungen finden sich bei den Salzen Nr. 36—41, doch hat dies wahrscheinlich seinen Grund in der Uneinheitlichkeit dieser Handelsprodukte. In der Originalarbeit von Welo sind auch noch weitere derartige Abweichungen verzeichnet, deren Ursache nicht ganz sichergestellt ist. Stark abweichende Momente ($p = 11 - 12$) weisen die komplexen Ferricyanide auf, die später im einzelnen behandelt werden.

Die mehrkernigen Ferrikomplexe (Nr. 31—35) und die Ferrichromikomplexe (Nr. 42—44), sowie einige andere Salze besitzen hohe negative Θ-Werte. Welo sucht dies damit zu erklären, daß die organischen Gruppen selbst sehr wahrscheinlich elektrische Dipole sind.

$\frac{1}{\chi_A}$ zeigt bei der überwiegenden Mehrzahl der Salze (Abbildungen im Original) lineare Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T. In die nebenstehende Tabelle ist nur ein Salz aufgenommen, das sich abweichend verhält, nämlich das Salz $K[FeF_4]$ (Nr. 45). Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieses Salz ferromagnetische Zersetzungsprodukte enthielt. Beim Erhitzen auf 150° und noch viel mehr auf 300° wird das Salz nämlich ferromagnetisch. Ähnliche Erscheinungen wie bei diesem Salz hat Welo bei zwei Glykolaten und einem Chloracetat beobachtet.

Die magnetische Suszeptibilität einiger komplexer Ferriverbindungen wurde auch von Berkman und Zocher[957]) sowie Rây und Bhar[1083b]) bestimmt.

Löslichkeitsverhältnisse: Die normalen und sauren Ferrisalze der starken Säuren sind in Wasser leicht löslich, die basischen Salze meist schwer löslich. Praktisch unlöslich sind unter anderen das Phosphat und Arseniat.

Nr.	Salz	$\chi \cdot 10^6$ (20° C)	p	C	Θ
1	$[Fe(HCOO)_2]Cl + H_2O$ (vgl. S. B 365)	60,17	28,8	4,18	— 55
2	$[Fe(SO_4)_3]Na_3 + 3\,H_2O$ (vgl. S. B 335)	30,44	28,6	4,15	+ 5
3	$[Fe(SO_4)_2]NH_4$ (vgl. S. B 335)	50,72	28,1	4,00	— 2
4	$[Fe(PO_4)_2]H_3(NH_3)^1/_3 + {}^7/_3 H_2O$ (vgl. S. B 354)	41,58	28,7	4,17	— 42
5	$[Fe(PO_4)_3]H_5Na$ (vgl. S. B 354)	32,35	28,6	4,15	— 52
6	$[Fe(PO_4)_2]H_3(NH_3)$ (vgl. S. B 354)	46,70	28,0	3,97	— 25
7	$Fe(H_2PO_2)_3$ (vgl. S. B 346)	57,30	28,4	4,07	+ 12
8	$[Fe(C_6H_3(CHO)(OCH_3)O)_5]K_2 + H_2O$ (Vanillinsalz)	17,15	29,2	4,33	+ 23
9	$[Fe(CrO_4)_2\,K + 2\,H_2O$ (vgl. S. B 360)	39,44	28,5	4,12	+ 4
10	$[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3 + 2\,H_2O$ (Pyrocatechinsalz)	26,92	28,2	4,00	+ 20
11	$[FeF_6]Na_3$ (vgl. S. B 160)	52,25	28,6	4,15	— 119
12	$[FeF_5OH_2]H_2(CN_3H_5)_2 + 3\,H_2O$ (Guanidinverbindung (vgl. S. B 161)	41,95	28,0	3,97	+ 22
13	$[Fe(SO_4)_2]H(C_5H_5N) + 2\,H_2O$ (vgl. S. B 335)	39,15	28,0	3,96	+ 18
14	$[FeCl_2(C_2O_4)]H(C_5H_5N)$ (vgl. S. B 383)	40,00	28,6	4,13	— 65
15	$[FeSO_4(C_2O_4)_2]H_3(C_5H_5N)_2$ (vgl. S. B 383)	28,90	28,4	4,07	— 22
16	$[Fe(OH_2)_2(C_2O_4)_2]H(C_5H_5N)$ (vgl. S. B 382)	42,30	28,4	4,07	+ 19
17	$[FeCl(OH_2)(C_2O_4)_2]H_2(C_5H_5N)_2$ (vgl. S. B 383)	32,12	28,1	3,98	+ 19
18	$[Fe(CH_3COCHCOCH_3)(C_5H_5N)_2]Cl_2$ (Acetylacetonat, Pyridinverbindung)	37,92	28,6	4,15	+ 12
19	$[Fe(OH_2)_2(CH_2C_2O_4)_2]H(C_5H_5N) + 2\,H_2O$ (Malonat)	35,60	28,3	4,05	+ 20
20	$^1/_2\,[Fe_2Cl_9]H_3(C_5H_5N)_3$ (vgl. S. B 211)	43,30	28,2	4,03	+ 19
21	$[Fe(CrO_4)_6]H_9(C_5H_5N)_3$ (vgl. S. B 360)	15,20	29,2	4,33	+ 6
22	$[Fe(ClO_4)_3](C_{11}H_{12}N_2O)_6$ (vgl. S. B 394)	9,42	28,3	4,05	+ 20
23	$[FeCl_3](C_{11}H_{12}N_2O)_{1,5}$	33,34	29,1	4,30	+ 12
24	$[FeSO_4(C_2O_4)]H(C_9H_7N)$ (Chinolinverb.) (vgl. S. B 383)	29,50	28,9	4,23	— 91
25	$Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$ (Kupferronverbindung)	31,92	29,1	4,29	— 9
26	$Fe(CH_3COCHCOCH_3)_3$ (Acetylacetonat)	42,22	28,8	4,20	+ 14
27	$[Fe(C_6H_4(O)COO)_2]K + 4\,H_2O$ (Salicylat)	32,17	28,8	4,20	0
28	$Fe(C_6H_5(NOH)CO)_3 + {}^3/_2\,H_2O$ (Benzhydroxamat)	28,75	28,8	4,21	0
29	$Fe(C_5H_9O_2)_3$ (Valerat)	38,88	28,6	4,15	0
30	$[Fe(C_6H_4(CO)_2C_6H_2O_2)_3](NH_4)_3$ (Alizarinverbindung)	16,55	28,5	4,12	0
31	$^1/_3[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3 + {}^6/_3\,H_2O$ (vgl. S. B 369)	19,13	28,5	4,10	— 577
32	$^1/_3[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl + {}^7/_3\,H_2O$ (vgl. S. B 369)	18,17	28,0	3,97	— 603
33	$^1/_3[Fe_3(CH_2CNCOO)_6(OH)_2]ClO_4 + {}^8/_3\,H_2O$	14,59	29,0	4,26	— 607
34	$^1/_3[Fe_3(CH_2ClCOO)_6(OH)_2]NO_3 + \frac{5,5}{3}\,H_2O$	14,38	28,3	4,05	— 593
35	$^1/_3[Fe_3(CCl_3COO)_8(OH)]$	9,27	28,3	4,05	— 553
36	$FePO_4$ (Handelspräparat)	71,40	27,5	3,82	— 60
37	Ferripyrophosphat (Handelspräparat)	20,72	30,8	4,81	— 185
38	Ferriammoncitrat (Handelspräparat)	23,65	28,0	3,98	— 169
39	Ferrimagnesiumcitrat (Handelspräparat)	24,65	27,3	3,78	— 157
40	Ferrikaliumcitrat	23,52	23,0	2,67	— 24
41	Ferritartrat + Ammoniak	53,40	26,3	3,50	+ 63
42	$[Cr_2Fe(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl + 6\,H_2O$ (vgl. S. B 369)	16,80	—	8,00	— 380
43	$[Cr_2Fe(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3 + 6\,H_2O$ (vgl. S. B 369)	17,15	—	9,38	— 453
44	$[Fe_2Cr(CH_3COO)_6(OH)_2]NO_3 + H_2O$ (vgl. S. B 369)	18,81	—	7,69	— 342
45	$[FeF_4]K$ (vgl. S. B 160)	37,3	33	5,51	—

Lösungen der Ferrisalze:

Farbe: Die wässrigen Lösungen der Ferrisalze, auch die der farblosen Salze sind meist mehr oder weniger tief braun gefärbt. Auf Zusatz von H_2SO_4, HNO_3 oder $HClO_4$ werden sie entfärbt. Die braune Farbe rührt von kolloidem Ferrihydroxyd, vielleicht auch von basischen Salzen (vgl. z. B. Rae[721])) her, die durch hydrolytische Spaltung entstehen. Eingehende Untersuchungen über den Einfluß der Hydrolyse, der Dissoziation des Lösungsmittels usw. auf die Farbe der Ferrisalzlösungen hat unter anderen Schär[389b]) ausgeführt. Weitere Angaben bei den Einzelsalzen.

Lichtabsorption: Die Ferrisalze zeigen im sichtbaren Teil des Spektrums im allgemeinen keine Absorptionsbanden, sie absorbieren den ganzen blauen und violetten Teil des Spektrums[433b]). (Vgl. aber S. B 170.)

Eingehende Messungen der Lichtabsorption im sichtbaren und ultraroten Teil des Spektrums hat Anderson[623a]) ausgeführt. Eine Auswahl der Messungsergebnisse ist in den folgenden Tabellen und in den Figuren B 39—B 42 zusammengestellt. Die Extinktionskoeffizienten k sind nach der Gleichung $k = \frac{\log {}^{I_0}/_I}{sc}$

A. Extinktionskoeffizienten k von Ferrisalzlösungen nach Anderson[623a]). (k und c sind auf die angegebenen Formeln bezogen.)

λ	$Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$		Fe_2Br_6			$Fe_2(NO_3)_6 \cdot 18H_2O$		$Fe_2(SO_4)_3$	
	c = 1,0	c = 0,1	c = 1,0	c = 0,5	c = 0,1	c = 1,0	c = 0,1	c = 1,0	c = 0,1
0,434 μ	—	37,2	—	—	105	7,3	10,6	6,9	9,5
0,453 μ	—	16,5	—	—	71	5,5	8,6	2,1	4,7
0,475 μ	—	7,8	—	—	43	3,6	6,5	1,1	3,0
0,499 μ	11,4	4,3	—	—	24	2,25	4,04	0,76	2,2
0,529 μ	1,8	2,0	—	—	7,8	1,03	1,59	0,62	1,9
0,563 μ	0,46	0,76	—	14,5	2,2	0,40	0,50	0,51	1,3
0,602 μ	0,29	—	—	5,47	0,73	0,16	—	0,31	0,49
0,653 μ	0,22	0,19	13,9	—	—	0,14	—	0,16	0,21
0,677 μ	0,16	—	6,0	1,74	0,41	0,16	—	0,19	0,25
0,710 μ	0,15	0,31	3,9	1,70	0,47	0,19	0,28	0,24	0,28
0,788 μ	0,17	0,49	2,8	1,77	0,72	0,33	0,50	0,43	0,49
0,900 μ	0,23	0,39	4,1	2,48	1,26	0,23	0,31	0,42	0,54
1,062 μ	0,12	0,12	4,8	2,38	1,11	0,04	0,10	0,13	0,18
1,300 μ	—	—	1,9	1,21	0,64	—	—	—	—

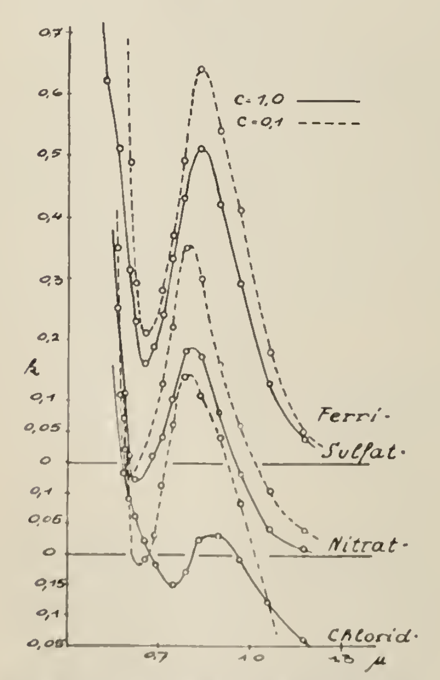


Fig. B 39. Lichtabsorption von Ferrichlorid, -nitrat und -sulfatlösungen nach Anderson[623a]).

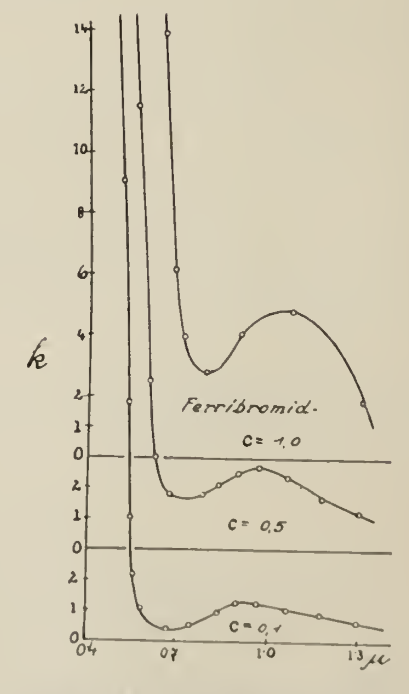


Fig. B 40. Lichtabsorption von Ferribromidlösungen nach Anderson[623a]).

B. Einfluß der Konzentration und des Alters auf die Extinktionskoeffizienten k von Ferrisalzlösungen nach Anderson[623a]).

λ	c	$Fe_2Cl_6 \cdot 12\,H_2O$		Fe_2Br_6		$Fe_2(NO_3)_6 \cdot 18H_2O$		$Fe_2(SO_4)_3$	
		frisch	alt	frisch	alt	frisch	alt	frisch	alt
0,453 μ	1,0	—	—	—	—	5,57	4,63	2,41	1,81
	0,7	—	—	—	—	5,95	4,87	2,55	2,72
	0,4	—	—	—	—	6,48	5,48	3,37	2,71
	0,1	14,6	14,7	63,4	58,0	10,49	8,77	5,61	4,87
	0,01	14,9	58,4	22,6	54,7	13,15	12,75	12,4	13,7
0,529 μ	2,0	6,85	4,73	—	—	—	—	—	—
	1,5	3,53	2,52	—	—	—	—	—	—
	1,0	1,72	1,25	—	—	1,28	0,85	0,68	0,63
	0,7	1,26	1,02	—	—	1,21	0,98	0,77	0,75
	0,4	1,26	1,04	35,3	27,5	1,35	1,03	0,99	0,90
	0,1	1,68	1,62	7,59	5,90	1,92	1,73	1,92	1,95
	0,01	3,49	17,5	4,90	9,88	2,37	3,84	6,53	5,90
0,653 μ	2,0	0,26	0,23	—	—	—	—	—	—
	1,5	0,22	0,21	—	—	—	—	—	—
	1,0	0,17	0,18	11,8	8,01	0,14	0,13?	0,18	0,14
	0,7	0,15	—	2,52	1,91	0,15	0,09?	0,20	0,15
	0,4	0,13	—	0,66	0,56	0,16	0,16?	0,23	0,22
	0,1	—	—	0,37	0,33	—	—	—	—

Figg. B 41. u. B 42. Lichtabsorption von Ferrisalzlösungen nach Anderson[623a]). Einfluß der Konzentration und des Alters der Lösungen. (Abscisse = Konz.)

berechnet, worin I_0 und I die Lichtintensität vor und nach dem Durchgang durch eine Schichte der Lösung von der Dicke s (cm) und der Konzentration c bedeuten. c ist in g-Formelgewichten pro Liter ausgedrückt (nach den am Kopf der Tabellen angegebenen Formeln).

Man sieht in Tabelle A, daß das Absorptionsband am violetten Ende des Spektrums annähernd bei 0,560 μ beginnt. Das Maximum der Absorption im Ultrarot steigt bei Ferrichlorid, -nitrat und -sulfat, wenn man die Konzentration

der Lösung vermindert (Fig. B 39), bei Ferribromid tritt umgekehrt eine Abnahme des Maximums ein (Fig. B 40). In allen Fällen wird das Maximum mit steigender Verdünnung etwas gegen den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben.

In Tabelle B und in den Fig. B 41 u. 42 sind Messungsergebnisse über den Einfluß der Konzentration und des Alters der Lösungen auf die Absorption enthalten. Die Untersuchungen wurden im sichtbaren Spektrum bei den Wellenlängen 0,453, 0,529 und 0,653 μ durchgeführt. Die Lösungen wurden sofort nach der Herstellung und nach 6wöchigem Stehen bei Zimmertemperatur untersucht. Die ausgezogenen Kurven in Fig. B 41, 42 entsprechen den frischen Lösungen, die gestrichelten den alten Lösungen. Wie ersichtlich, nimmt die Absorption des Ferrisulfates und -nitrates im sichtbaren Spektrum mit der Verdünnung zu, die des Ferribromides dagegen ab. Die Absorption des Ferrichlorides nimmt zunächst ab, dann bei steigender Verdünnung wieder etwas zu. Diese Zunahme mit der Verdünnung ist wahrscheinlich der Bildung von kolloidem Ferrihydroxyd zuzuschreiben. Der Einfluß des Alters äußert sich meist in einer geringen Abnahme der Absorption, bei den verdünntesten Lösungen (Tab. B) aber im Allgemeinen in einer starken Zunahme der Absorption (vgl. dazu zeitliche Hydrolyse S. B 187, 315).

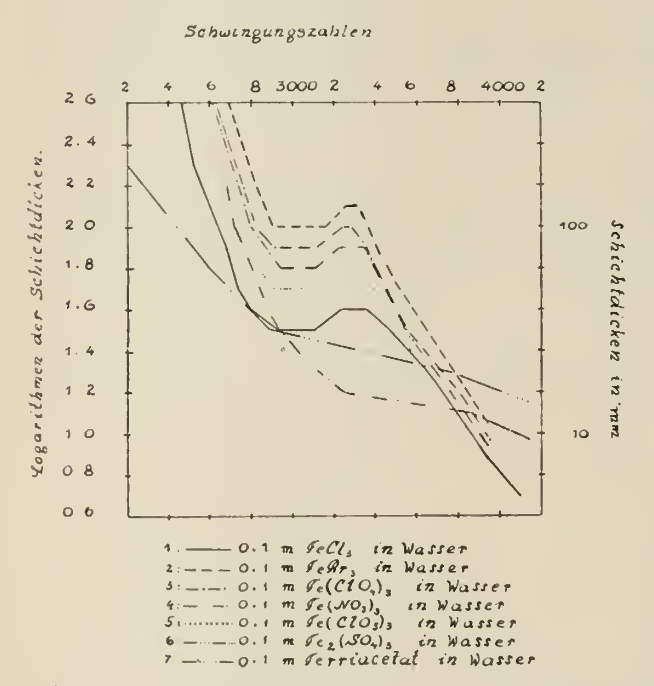


Fig. B 43. Ultraviolett-Absorption von Ferrisalzlösungen nach Hardtmann[815]).

Absorptionsmessungen im Ultrarot haben auch Coblentz[595c]) (an konz. Lösungen von Ferriammonalaun) und Dreisch[1033g]) (an konz. $FeCl_3$-Lösung) ausgeführt. Die Absorption sehr verdünnter Ferrisalzlösungen untersuchte Ewan[324b]).

Hardtmann[815]) führte vergleichende Messungen der Ultraviolett-Absorption von Ferrisalzen durch, deren Ergebnisse in Fig. B 43 wiedergegeben sind.

Man sieht, daß die Kurven des Chlorides, Bromides, Chlorates, Perchlorates und Nitrates durchaus analogen Aufbau haben, was auf eine gleichartige Konstitution schließen läßt. Hardtmann nimmt an, daß in den Lösungen aller dieser Salze komplexe Kationen nach Art der Chloroferrikationen (S. B 192) zugegen sind. Über die Zusammensetzung der Sulfat- und Acetatlösung vgl. S. B 313, 368.

Magnetismus des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-ions: Abgesehen von Einzelmessungen, die bei den betreffenden Salzen aufgeführt sind, haben Quartaroli[736]) und Cabrera und Moles[626]) die Suszeptibilitäten der Lösungen von $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$ in weiten Konzentrationsgrenzen auch mit Zusätzen bestimmt; aus diesen Werten berechneten sie zuerst für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verschiedene Magnetonenzahlen (Weiß), nämlich 25—27—29, je nach dem Zustand der Lösung; es stellte sich dann aber heraus, daß die Hydrolyse einen starken Einfluß auf die magnetischen

Eigenschaften ausübt (Cabrera[746b])) derart, daß bei Ausschaltung der Hydrolyse unabhängig von Anion und Konzentration für das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion stets die Magnetonenzahl **29** gefunden wird. Über den Vergleich mit $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ usw. siehe Cabrera[822c]), sowie Weiß und Collet[901d]).

Die ***Überführungszahl*** (n) des Ferriions wurde von Hittorf[111]) und von Hopfgartner[701]) an Ferrichloridlösungen gemessen. Hopfgartner verwendete zu seinen Versuchen mit Salzsäure angesäuerte Ferrichloridlösungen, um die Hydrolyse zurückzudrängen, während Hittorf ohne Säurezusatz arbeitete. Die Säurekonzentration hat, wie Hopfgartner sich überzeugte, nur einen geringen Einfluß auf die Resultate. Die erhaltenen Zahlen sind nachstehend zusammengestellt (Temperatur 15—23°):

	Hittorf		Hopfgartner			
Äquiv. $^1/_3$ $FeCl_3$/l	6	0,705	1,242	0,444	0,137	0 (extrapol.)
n	0,746	0,600	0,708	0,641	0,616	0,604

Die ***Beweglichkeit*** von $^1/_3$ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beträgt bei 25° 68,4 Ω^{-1} (Hölzl[1166])).

Hydrolyse: Das Ferrihydroxyd ist eine sehr schwache Base, daher sind die Ferrisalze in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten (s. auch oben unter „Farbe", sowie unten unter „Ionenreaktionen"). Wie bei den Salzen mancher anderer Metalle, z. B. bei den Aluminiumsalzen, nimmt der Hydrolysengrad der Ferrisalze in der Reihenfolge Chlorid, Nitrat, Sulfat ab[371, 372]). Nach Antony und Gigli[331]) stehen die Mengen Wasser, die zur völligen Zersetzung des Chlorides und Sulfates, auf äquivalente Mengen bezogen, nötig sind, im Verhältnis 1 : 0,61. (S. Nachtrag S. B 395.)

Ionenreaktionen (vgl. auch Teil A): Ferrisalze geben mit Alkalilauge oder Ammoniak (OH'-Ion) einen rotbraunen Niederschlag von Ferrihydroxyd, der sich zum Unterschied von Chrom- oder Aluminiumhydroxyd in überschüssiger, nicht zu konzentrierter Alkalilauge nicht auflöst. Das Ferrihydroxyd wird aus Ferrisalzlösungen auch durch aufgeschlämmtes $BaCO_3$, ZnO oder HgO quantitativ gefällt, ebenso durch ein Gemenge von KJO_3 und KJ, durch NH_4NO_2 usw. Die genannten Mittel wirken, indem sie die nach dem Schema $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,H^{\cdot}$ hydrolytisch abgespaltene Wasserstoffionen aus der Lösung entfernen und dadurch das Gleichgewicht vollständig nach rechts verlegen (Anwendung zur Trennung des Fe^{III} von den zweiwertigen Metallen Mn, Zn, Cd, usw. s. bei „Analyse", wo auch weitere Trennungsverfahren angegeben sind). Durch Weinsäure, Citronensäure, Mannit, Glycerin und viele andere hydroxylhaltige Verbindungen, hauptsächlich der aliphatischen Reihe, wird die Fällung als $Fe(OH)_3$ infolge Bildung von Komplexsalzen verhindert. Eine Übersicht über die in dieser Hinsicht wirksamen organischen Substanzen findet man bei Roszkowski[345]).

Mit Alkalicarbonat (CO_3'') entsteht zunächst ein brauner Niederschlag von basischem Ferricarbonat, der durch heißes Wasser rasch in Ferrihydroxyd und Kohlensäure zerlegt wird. Acetate (CH_3COO') geben in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur eine tief braunrot gefärbte Lösung, aus welcher beim Kochen das gesamte Eisen als basisches Acetat gefällt wird. (Näheres über diese Reaktion vgl. S. B 366.) Alkaliphosphat (HPO_4'') fällt gelblichweißes, in Essigsäure unlösliches Ferriphosphat (vgl. S. B 349). Alkalisulfid (S'') gibt einen schwarzen Niederschlag von Fe_2S_3 (vgl. S. B 300). Eine Zusammenstellung der Reaktionen von Ferrichlorid mit verschiedenen Säuren und Salzen findet man bei Macri[1065]).

Zum spezifischen Nachweis geringer Ferrimengen dienen folgende Reaktionen: Die Fällung von Berlinerblau mit $Fe(CN)_6''''$, ($K_3Fe(CN)_6$ gibt eine wenig charakteristische braune Lösung), die Rotfärbung mit CNS' (vgl. S. B 220), die Rosafärbung

mit Dimethylglyoxim nach Reduktion des Fe^{III} zu Fe^{II} mit Hydrazinsulfat (vgl. S. B 7 bei Ferro), die Violettfärbung mit Salicylsäure. Außer der Salicylsäure liefern auch andere Oxysäuren, Phenole usw. mit Ferrisalzen charakteristische Farbenreaktionen, eventuell Fällungen, die man aber nicht so sehr zum Nachweis des Ferriions, als zur Identifizierung der betreffenden organischen Substanzen verwendet.

Katalytische Wirkungen der Ferrisalze: Ferrisalze katalysieren ebenso wie die Ferrosalze sehr viele Reaktionen. Obwohl in der Mehrzahl der Fälle kein Unterschied zwischen der Wirksamkeit des Ferri- und Ferroions bemerkbar ist, hat man gute Gründe, anzunehmen, daß die Katalyse eine spezifische Eigenschaft des Ferroions ist und daß die Wirksamkeit der Ferrisalze auf die vorübergehende Reduktion zu Ferrosalz zurückzuführen ist. Die Katalysen durch Eisenverbindungen werden in einem besonderen Abschnitt später näher behandelt.

Reduktion der Ferrisalze (Übergang $Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$).

Allgemeine Übersicht: Die festen Ferrisalze, z. B. Ferrichlorid, werden durch Wasserstoff in der Hitze zu Ferroverbindungen oder zu metallischem Eisen reduziert (Näheres bei den Einzelsalzen, vgl. auch Abschnitt Ferroverbindungen S. B 23). Ferrioxyd geht auch beim Erhitzen mit CO, Kohle usw. in FeO und schließlich in Metall über; vgl. Teil A: Reduktions-Oxydationsgleichgewichte.

In Lösung befindliches $Fe^{\cdots}$-Ion hat ein durch das Potential $_0\varepsilon_{h\,Fe^{\cdots} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}} = +0{,}75$ Volt (vgl. Teil A, „E. M. K.") gegebenes Bestreben in Ferroion überzugehen. Die Reduktion kann durch sehr viele Stoffe und durch den elektrischen Strom bewirkt werden. Die elektrolytische Reduktion wurde zur Konstruktion eines Titrationscoulometers [450c] und zur analytischen Fe-Bestimmung [1126] benutzt. Die chemische Reduktion findet eine ausgedehnte analytische Anwendung sowohl zur Bestimmung des Eisens wie auch zur Bestimmung der mit dem $Fe^{\cdots}$-Ion in Reaktion tretenden Stoffe. So kann das $Fe^{\cdots}$ durch Titration mit $SnCl_2$, $TiCl_3$, $U(SO_4)_2$, $Na_2S_2O_4$ bestimmt werden oder man ermittelt das mit J' ausgeschiedene Jod. Zur oxydimetrischen Bestimmung des Eisens mit Permanganat oder Bichromat muß das $Fe^{\cdots}$ zunächst zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert werden, was außer mit den vorgenannten Stoffen mit H_2S, SO_2 und besonders mit naszierendem Wasserstoff, also elektrolytisch oder mit Metall und Säure erfolgen kann. Als Metalle kommen Mg, Al, Zn, Cd, Cu, Hg, Ag in Betracht. Auch wurden für spezielle Zwecke flüssige Amalgame von Zn, Cd, Pb, Bi in Vorschlag gebracht. (Vgl. Kolthoff, Maßanalyse II. Teil (1928), S. 311.) Mit Thiosulfat setzt sich $Fe^{\cdots}$ zu S_4O_6'' und $Fe^{\cdot\cdot}$ um, eine Reaktion, die zur Fe-Bestimmung und als Ersatz der J_2-S_2O_3''-Reaktion in der Maßanalyse empfohlen wurde. (Vgl. Bd. IV/1, 1, 530; Kolthoff, Maßanalyse II. Teil (1928), S. 465, sowie Mika [1063].) Die Reduktion von Ferrieisen durch Fe, Bi, Cu^I, NH_2OH, N_2H_4 kann zur Bestimmung dieser Stoffe dienen. Näheres über diese und zahlreiche andere Verfahren findet man unter anderem in Kolthoff, Maßanalyse II. Teil (1928). Beachtenswert ist, daß auch beim Schütteln einer Ferrichloridlösung mit Kohle Reduktion zu Ferrosalz eintritt (Kuhn, Wassermann [1067]), Heymann, Salomon, Kieffer [1158]). Cu_2S wird durch $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung rasch zu CuS und bei längerer Einwirkung zu $CuSO_4$ oxydiert (Whitby [1127])).

Mechanismus und Kinetik der Reduktion von Ferrisalzen.

Einige Vorgänge, die genauer untersucht sind, sollen nachstehend behandelt werden. Die Einteilung ist so getroffen, daß zunächst die Reaktionen Erwähnung finden, die praktisch vollständig verlaufen, dann jene, die zu einem Gleichgewicht führen.

Vollständig verlaufende Reaktionen.

Gasförmiger **Wasserstoff** wird durch Ferrisalze bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert, trotzdem man nach den Potentialen eine vollständige Reaktion im Sinne der Gleichung $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$ erwarten sollte. Die Reaktionswiderstände werden durch Katalysatoren, wie fein verteiltes Platin, insbesondere aber durch kathodisch mit Wasserstoff beladenes Palladium aufgehoben. In Gegenwart dieser Stoffe verläuft die Reaktion rasch und quantitativ und kann zur maßanalytischen Bestimmung des Eisens verwendet werden[241, 407]) (vgl. auch [347, 406])).

Durch naszierenden Wasserstoff (Metall und Säure) wird das Ferrieisen, wie oben angeführt, sehr leicht und quantitativ reduziert. Auch die bereits erwähnte elektrolytische Reduktion von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ kann als Wirkung des kathodisch gebildeten atomaren Wasserstoffs aufgefaßt werden. Der Vorgang erfolgt selbst in stark saurer Lösung quantitativ mit der theoretischen Stromausbeute (Oettel[315a])), die Geschwindigkeit der Reduktion wird höchstwahrscheinlich nur durch die Nachdiffusion des Ferrisalzes an die Elektrode geregelt, sie ist also in hohem Maße von der Elektrolytbewegung abhängig, dagegen unabhängig von dem Elektrodenmaterial (Karaoglanoff[465a]), vgl. auch Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Aufl. (1922) S. 575 u. 603). Um eine vollständige Reduktion des Fe^{III} zu erzielen, muß man allerdings verhindern, daß das kathodisch gebildete Fe^{II} an der Anode teilweise wieder oxydiert wird. Hierzu sind verschiedene Wege angegeben worden, nämlich 1. Trennung des Anodenraumes vom Kathodenraum durch ein Diaphragma (Hostetter[664c])), 2. Verwendung einer rotierenden Kathode mit großer Oberfläche gegenüber einer kleinen Platindraht-Anode (Allen[681b])), 3. Verwendung von löslichen Anoden (Allen[681b])). Eine Nachprüfung der verschiedenen Verfahren durch Nietz[1126]) erwies die Überlegenheit der letzten Arbeitsweise, besonders in Form der von Allen empfohlenen „kurz geschlossenen" Zelle, welche aus rotierender Cu-Kathode und amalgamierter Zn-Anode besteht. Läßt man einen Wechselstrom nicht zu hoher Frequenz auf eine Ferrisalzlösung einwirken, so soll nach Versuchen von Pearce und Couchet[432a]) ebenfalls eine Reduktion zu Fe^{II} stattfinden, die mit Platinelektroden gering, mit Elektroden aus Al, Pb und Cd stark und mit Fe-Elektroden fast quantitativ ist. Wie aber Collenberg und Bodforss[820]) nachwiesen, sind die von Pearce und Couchet beobachteten Reduktionseffekte nur zum geringsten Teil der Wirkung des Wechselstromes zuzuschreiben. Größtenteils handelt es sich um die chemische Einwirkung des Elektrodenmaterials auf die Ferrilösung (vgl. auch S. B 146).

Die Reaktion mit **Schwefelwasserstoff**, die nach der Bruttogleichung $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S + 2\,H^{\cdot}$ verläuft und sich vielfach in Analysen bei der Schwefelwasserstoffällung durch Schwefelabscheidung bemerkbar macht, wurde von Moldenhauer und Mischke[978]) kinetisch untersucht. Da die Reaktion in neutraler Lösung unmeßbar rasch verläuft, konnte sich die Untersuchung nur auf saure Lösungen erstrecken. Es zeigte sich, daß der Reaktionsmechanismus von der Art der angewendeten Säure abhängt und zwar ist die Reaktion in schwefelsaurer Lösung sowohl bei 0° wie bei gewöhnlicher Temperatur trimolekular, in salz-

saurer Lösung dagegen nur bei 0° trimolekular, bei gewöhnlicher Temperatur aber bimolekular. In phosphorsaurer Lösung, wo die Untersuchung nur bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte, ergab sich ebenfalls ein bimolekularer Verlauf. Die Verfasser schließen, daß nicht das Ferriion selbst mit dem Schwefelwasserstoff reagiert, sondern die Komplexe, die sich zwischen dem Eisen und den verwendeten Säuren bilden. Es wird angenommen, daß der Ferrischwefelsäurekomplex nur ein Eisenatom enthält, während die Komplexe mit Salzsäure und Phosphorsäure deren zwei enthalten sollen (vgl. jedoch S. B 198). Der Einfluß der Säuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch eine Gleichung von der Form $K = a n^{-c}$ wiedergeben, worin K den Geschwindigkeitskoeffizienten, n die Säurekonzentration in Äquivalenten pro Liter bedeuten. a und c sind von der Natur der Säure abhängige Konstanten. Die Phosphorsäure verzögert viel stärker als die beiden anderen Säuren.

Die Reaktion mit **schwefliger Säure** ist in Bd. IV/1, 1. Hälfte, S. 386, die Reaktion mit Thiosulfat in Bd. IV/1, 1. Hälfte, S. 530 behandelt (vgl. auch den vorliegenden Band, S. B 306.

Hydroxylamin wird in schwach salz- oder schwefelsaurer Lösung durch Ferrisalze in der Siedehitze glatt zu Stickoxydul oxydiert.

$$4\,Fe^{\cdots} + 2\,NH_3OH^{\cdot} = N_2O + 4\,Fe^{\cdot\cdot} + H_2O + 6\,H^{\cdot}$$ [198, 250, 854]).

Nach Brönsted[776]) wird die Geschwindigkeit der Reaktion durch Neutralsalze nur wenig beeinflußt, durch die während der Reaktion gebildete Salzsäure dagegen außerordentlich stark verzögert. Mitchell[990]), der die Kinetik der Reaktion untersuchte, stellte außerdem fest, daß auch Ferrosalze eine stark verzögernde Wirkung ausüben. In einer Lösung, die von vornherein Salzsäure und Ferroion enthielt, konnten mit Hilfe einer empirischen Gleichung annähernd konstante Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten werden. Aus der Form der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{(a - x)^2 (b - x)}{\left(h + \frac{3x}{2}\right)^2 (f + x)}$$

(worin $a = [Fe^{\cdots}]$, $b = 2\,[NH_3OH^{\cdot}]$, $f = [Fe^{\cdot\cdot}]$, $h = [H^{\cdot}]$ ist), wird geschlossen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ein sich intermediär einstellendes Gleichgewicht

$$2\,Fe^{\cdots} + NH_3OH^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + (Fe, H, NOH)^{\cdots}$$

ist, für dessen Vorhandensein auch der hohe Temperaturkoeffizient (6,5 zwischen 15 und 25°) der Reaktion spricht.

In alkalischer Lösung wird das Hydroxylamin durch Ferrihydroxyd unter Bildung von Ammoniak einerseits, Stickoxydul, Stickstoff und Stickoxyd anderseits katalytisch zersetzt [510, 892, 1031]).

Die Reaktion mit **Zinnchlorür** $2\,Fe^{\cdots} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdots\cdot}$ wird auf Grund der Untersuchungen von Noyes[323]) (eine ältere Untersuchung siehe Kahlenberg[314])) als das klassische Beispiel einer Reaktion dritter Ordnung angeführt. Noyes schloß auf das Vorhandensein einer solchen Reaktion hauptsächlich aus dem Grunde, weil die nach der Gleichung dritter Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten in möglichst neutraler Lösung nur eine unbedeutende Änderung erfahren, wenn die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer geändert werden. Durch Zusatz von Salzsäure wird das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion in der Richtung abgeändert, daß sie sich mehr wie eine Reaktion zweiter Ordnung verhält. Brönsted[776]) wies aber in den letzten Jahren darauf hin, daß der Re-

aktionsverlauf dritter Ordnung auch in neutraler Lösung nur vorgetäuscht sein dürfte durch die Anomalien, die sich stets bei Reaktionen zwischen Ionen ergeben. Die Anomalien können nach der Brönstedschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit beseitigt werden, wenn man statt in wäßriger Lösung in einer konzentrierten Neutralsalzlösung arbeitet. Timofeew, Muchin und Gurewitsch[936]) führten die entsprechenden Versuche aus und es zeigte sich, daß die Reaktion durch $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ in kleinen Mengen beschleunigt wird, ohne daß eine Änderung der Reaktionsordnung stattfindet. (Vgl. auch Isgarischew, Turkowskaja[1086])). Bei Steigerung des NaCl-Zusatzes aber geht die Reaktion von der 3. zur 2. Ordnung über, die in konzentrierten NaCl-Lösungen sehr angenähert befolgt wird. Es ist demnach anzunehmen, daß der Vorgang auch in der salzarmen Lösung zweiter Ordnung ist. Eine sichere Entscheidung wird sich allerdings erst treffen lassen, wenn man die zur Berechnung notwendigen Aktivitätskoeffizienten der mehrwertigen Ionen kennen wird.

Die Reaktion mit **Oxalsäure** $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (COOH)_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2 + 2\,H^{\cdot}$ wurde von Lemoine[295]) kinetisch untersucht. Ein Gemenge von Ferrichlorid und Oxalsäure in äquivalenten Verhältnissen reagiert bei Zimmertemperatur im Dunkeln fast gar nicht, bei 40° sehr langsam, rasch bei 120°. Die Reaktion verläuft monomolekular entsprechend der Gleichung $\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = - Kt$, wo p die Gesamtmenge der entwickelten Kohlensäure oder des gebildeten Ferrosalzes ist und y die zur Zeit t entwickelte Menge. K ist eine Konstante. Die Versuche ergaben, daß K mit steigender Verdünnung zunimmt. Der Einfluß der Verdünnung v (Liter für 1 g-Äquiv.) wird dargestellt durch $K = 0{,}9938 + 1{,}435 \log (v + 0{,}01)$ bei 100°. Je höher die Temperatur ist, um so mehr wächst der Einfluß der Verdünnung. Der Einfluß der Temperatur t wird durch die Beziehung $\log K = - 20{,}615 \frac{114{,}19 - t}{273 + t}$ dargestellt.

Ein kleiner Überschuß von Oxalsäure steigert die Reaktionsgeschwindigkeit, ein großer vermindert sie. Doch gilt auch bei einem Überschuß an Oxalsäure die Gleichung erster Ordnung, ebenso bei einem Überschuß an Ferrichlorid, der stark verzögert. Von weiteren Stoffen wirken Ferrochlorid etwas verlangsamend, Salzsäure sehr stark verlangsamend, so daß die Reaktion fast aufgehoben werden kann. Salzsäure und Ferrochlorid sind aber in den Mengen, die bei der Reaktion entstehen, so gut wie unwirksam.

Reines Ferrioxalat zersetzt sich nicht nach der angegebenen einfachen Formel. Es gelten hier, ebenso wie für die Reaktion zwischen Ferrisulfat und Oxalsäure verwickeltere Beziehungen. Über die Einwirkung des Lichtes auf die Ferrisalz-Oxalsäurereaktion vgl. S. B 150ff.

Die Kinetik der **Auflösung von Metallen** in Ferrisalzlösungen: $Me^{II} + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$ wurde von van Name und Hill[722]) und von Collenberg und Bodforss[820]) untersucht. Die Versuche der erstgenannten Autoren erstreckten sich auf die Auflösung von Zn, Cd, Fe, Ni, Sn, Cu, Ag in einer Eisenalaunlösung mit wechselnden Mengen Schwefelsäure und von Cd, Fe, Cu in einer Ferrichloridlösung mit wechselnden Mengen Salzsäure. Collenberg und Bodforss untersuchten die Auflösung von Cu, Fe, Cd, Zn und Sn in Ferriammonsulfatlösung. Die Reaktionsvorgänge unterordnen sich im allgemeinen der Theorie von Nernst[433]), nach welcher die Geschwindigkeit der Wechselwirkung in heterogenen Systemen hauptsächlich von der Diffusionsgeschwindigkeit durch die dem festen Stoff adhärierende Diffusionsschicht geregelt wird. In Übereinstimmung mit dieser

Theorie ergab sich, daß die untersuchten Metalle (mit Ausnahme des Zinks) sich nach einer monomolekularen Reaktion bei der gleichen Temperatur mit derselben Geschwindigkeit in der Ferrisalzlösung auflösen, wenn die Flüssigkeit nicht gerührt wird. Collenberg und Bodforss erhielten z. B. unter Anwendung von je zwei gleichen Metallblechen in der Größe 25 × 45 mm bei 18° für die Auflösung von Cu, Fe, Cd, Sn folgende Geschwindigkeitskonstanten, die nach der Gleichung $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$ berechnet wurden, worin a die Menge des aufgelösten Metalles bedeutet, die einer vollständigen Umsetzung entspricht und x die zur Zeit t aufgelöste Menge:

Metall	K′	K″
Cu	0,056	0,057
Fe	0,054	0,055
Cd	0,056	0,059
Sn	0,054	0,051

K′ ergab sich bei Versuchen, die mit 4 proz. Ferriammonsulfatlösung ausgeführt wurden und bei denen x in verschiedenen Zeitabständen (0,5—5 Stunden) bestimmt wurde, K″ bei Versuchen von gleicher Dauer (1 Stunde), aber wechselnden Konzentrationen der Ferrilösung (1—16 Proz.). Man sieht, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten in allen Fällen nahezu übereinstimmen.

Rühren beschleunigt die Reaktion, da hierdurch die Diffusionsgeschwindigkeit steigt. Temperaturerhöhung wirkt ebenfalls beschleunigend und zwar dadurch, daß die Viskosität der Flüssigkeit mit steigender Temperatur sinkt. Das Produkt aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten und der Viskosität ist konstant. Zink zeigt eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit als die anderen Metalle, da hier neben der Umsetzung mit Ferrisalz auch die Auflösung in der anwesenden Säure stattfindet. Weitere sehr eingehende Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit von Sn und Cd in $FeCl_3$-Lösung hat in der letzten Zeit Heller[1083d]) [1115]) ausgeführt. Die Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit jenen der vorstehend genannten Autoren. (Über die Vorgänge beim Auflösen von Zn und Mg in Ferrisalzlösung vgl. auch[799]), über die Auflösung von Cu[991])).

Parker und Armes[893]) untersuchten die Wirkung eines Magnetfeldes von maximal 5000 Gauß auf die Reduktionsgeschwindigkeit einer salzsauren Ferrichloridlösung durch Metalle. Es ergab sich, daß Fe und Al im Magnetfelde rascher reagieren als normal. Zn und Mg scheinen unter dem Einfluß des Magnetfeldes langsamer zu reduzieren, doch waren die Resultate nicht einheitlich. Ähnliche Ergebnisse hatten Versuche von Bhatnagar, Mathur und Kapur[1136]). Sie stellten ebenfalls fest, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von Fe und Al in HCl-saurer $FeCl_3$-Lösung durch das Magnetfeld beschleunigt, die von Zn ververzögert wird. Die Anlegung eines Wechselstromes hat nach Collenberg und Bodforss keine prinzipielle Änderung des Auflösungsvorganges zur Folge, es tritt nur eine geringfügige Vergrößerung der gelösten Metallmenge ein, so daß der rein chemische Vorgang weit überwiegt.

Gleichgewichtsreaktionen.

Die **Auflösung von Silber** in Ferrisulfatlösung führt zu einem Gleichgewicht: $Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ (vgl. [15, 44, 305])). Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[Ag^{\cdot}][Fe^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}$ wurde von Pissarjewsky[415]), Dover[511]) und Tananaeff[937]) bestimmt. Während der erste das Gleichgewicht nur durch Einwirkung von

Silbersulfat auf Ferrosulfat erreichen konnte, fand Tananaeff, daß sich das Gleichgewicht bei Anwendung von fein verteiltem Elektrolytsilber von beiden Seiten her sehr rasch (in etwa ½ Stunde) einstellt. Die bei 0°, 25° und 45° mit Lösungen von Ferro- bzw. Ferrisulfat ausgeführten Versuche ergaben folgende Werte für die Konstanten:

$$K_{0^\circ} = 0{,}0019,\ K_{25^\circ} = 0{,}0060,\ K_{45^\circ} = 0{,}0110.$$

Temperaturerhöhung bewirkt also eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts, d. h. eine vermehrte Auflösung des Silbers. Auch durch Säurezusatz wird das Gleichgewicht nach Beobachtungen von Hopfgartner[450]) und Tananaeff[901a]) sehr weitgehend nach rechts verlegt. Der letzte führt folgende Zahlen an:

	t°	1 Vol. H_2SO_4 + 10 Vol. H_2O	1 Vol. H_2SO_4 + 4 Vol. H_2O
k	17°	0,0129	0,025
	25°	0,0210	0,042
	44°	0,0750	0,133

Neutralsalze scheinen das Gleichgewicht ebenfalls sehr stark zu beeinflussen, wenigstens erhielt Pissarjewsky in n-Natriumsulfatlösung für die Konstante bei 25° den Wert 0,00326 und Hopfgartner für die Auflösung von Silber in Eisenalaunlösung bei Zimmertemperatur Werte, die zwischen 0,0035 und 0,004 lagen. Die Wärmetönung der Reaktion zwischen Ag_2SO_4 und überschüssigem $FeSO_4$ ist sehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Tananaeff erhielt bei besonders sorgfältig ausgeführten Versuchen 7,868 kcal für 1 g-Atom Ag, welche Zahl befriedigend mit den aus den Gleichgewichtskonstanten nach der van't Hoffschen Gleichung berechneten Werten übereinstimmt.

Für das Gleichgewicht zwischen Ag und einer (sehr schwach sauren) Ferrinitratlösung hängen die Zahlenwerte der Konstanten $K = \frac{[AgNO_3]\,[Fe(NO_3)_2]}{[Fe(NO_3)_3]}$ nach Noyes und Brann[620]) stark von der Konzentration der Lösung ab. Durch Extrapolation für die NO_3'-Konzentration 0 ergab sich für 25° K = 0,128, während für die Konzentration 0,5 Mole/l K = 0,1 gefunden wurde. Unter Zugrundelegung der ersten Zahl und des von den Verfassern für 25° bestimmten Potentials der Silberelektrode (+ 0,801 V) berechnet sich das Potential der Ferro-Ferrielektrode zu + 0,748 V, während die direkte Bestimmung + 0,741 V ergab.

Eine salzsaure Lösung von Ferrichlorid wird durch metallisches Silber quantitativ zu Ferrochlorid reduziert, da das Silber unter diesen Umständen nicht in Lösung geht, sondern sich als AgCl abscheidet. (Vgl. Hoenig[699]), in dessen Arbeit auch die ausgedehnte, diesen Gegenstand betreffende Literatur zusammengestellt ist.)

Die Statik und Kinetik der **Reaktion zwischen Ferrichlorid und arseniger Säure:**

$$2\,FeCl_3 + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,FeCl_2 + H_3AsO_4 + 2\,HCl$$

wurde von Jellinek und Winogradoff[894]) untersucht. Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam, bei über 100° stellt sich das Gleichgewicht in 3 n-HCl in einigen Tagen ein. Die nach der Gleichung

$$K = \frac{[H_3AsO_3]\,[FeCl_3]^2}{[H_3AsO_4]\,[FeCl_2]^2\,[HCl]^2}$$

berechnete Konstante ergab sich bei 107° experimentell zu $K = 3{,}54 \cdot 10^{-2} \pm 15$ Proz. und bei 127° zu $K = 1{,}17 \cdot 10^{-1} \pm 20$ Proz. In die Gleichung wurde die Gesamtkonzentration der angewendeten Stoffe eingesetzt ohne Rücksicht auf deren

elektrolytische Dissoziation. Das Gleichgewicht wurde sowohl von der Ferri- wie von der Ferroseite her erreicht.

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt 18 kcal, die bei der Oxydation von 1 Mol. H_3AsO_3 abgegeben werden. Mit Hilfe dieses Wertes ließ sich für 17° $K = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ berechnen; dieser Wert stimmt mit dem aus den $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$- und AsO_3'''/AsO_4'''-Potentialen berechneten ziemlich überein.

Die kinetischen Versuche ergaben, daß die Reaktion sowohl von der Ferri- wie von der Ferroseite her anscheinend trimolekular verläuft. In beiden Richtungen wird die Reaktion durch Salzsäure stark katalysiert. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Salzsäurekonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich aber nicht feststellen. Bei einer Temperatursteigerung von 10° nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient von der Ferriseite her um das 1,7fache, von der Ferroseite her um das Dreifache zu. Kleine Verunreinigungen der Reaktionsteilnehmer beeinflussen den Geschwindigkeitskoeffizienten von der Ferroseite beträchtlich, so daß eine Berechnung des Gleichgewichtes aus den Geschwindigkeitskonstanten nicht möglich war.

Die **Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodion,** die dem Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$ entspricht und bei der maßanalytischen Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ eine Rolle spielt (vgl. Kolthoff, Maßanalyse II, 405), ist besonders vielfach und von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht worden.

Über die *Lage des Gleichgewichtes* der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$ haben Seubert und seine Mitarbeiter[315]) sehr eingehende Versuche angestellt; sie arbeiteten mit $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ und Ferriacetat, und verschiedenen Jodiden bei stark wechselnden Mengen und Konzentrationen in neutraler und saurer Lösung. Die Ergebnisse stehen — wie Küster[334]) zeigte — im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz, sie gestatten aber wegen der mangelhaften Kenntnis des Dissoziations- und Hydrolysenzustandes der in Betracht kommenden Stoffe nicht, die Gleichgewichtskonstante zu berechnen. (Eine ausführliche Besprechung der Versuche von Seubert vgl. dieses Handbuch, Bd. IV/2, S. 535.)

Brönsted und Pedersen[855]) führten genaue Gleichgewichtsbestimmungen mit Ferrichlorid und Kaliumjodidlösung durch, deren Molkonzentrationen in den Grenzen 0,00125—0,025 geändert wurden. Da im Sinne der neuen Theorie der Elektrolyte eine Beeinflussung der Resultate durch die Änderung der Aktivitätskoeffizienten im Laufe der Reaktion befürchtet wurde, benutzten die Autoren als Lösungsmittel eine aus Kaliumchlorid (1,65 mol.) und Salzsäure (0,1 mol.) bestehende Elektrolytlösung. Es wurde gefunden bei 25° $K_{25^0} = \frac{[Fe^{\cdot\cdot}][J_2]^{\frac{1}{2}}}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][J']} = 21{,}1$ (Mittel von acht sehr gut übereinstimmenden Versuchen).

Rideal und Williams[938]) arbeiteten mit einer Lösung von Ammoniumferrialaun in Gegenwart von Ammonsulfat und erhielten für die Gleichgewichtskonstante den Wert $K_{25^0} = 23{,}6$, der also mit dem von Brönsted und Pedersen gefundenen recht gut übereinstimmt. Kaliumchlorid hat nach Rideal und Williams keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes; es bewirkt nur eine raschere Einstellung desselben. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist $K_{35^0}/K_{25^0} = 2{,}713$. Das Reaktionsgleichgewicht wird also durch die Temperaturerhöhung gegen die Ferroseite hin verschoben, was auch schon Seubert festgestellt hatte.

Aus dem Jod-Jodid-Potential und dem Ferro-Ferri-Potential berechnet sich die Gleichgewichtskonstante K_{25^0} zu $10^{2,005}$ [465]) [412]), welcher Wert also mit der experimentell gefundenen Zahl der Größenordnung nach übereinstimmt. Über das Ferri-Jodidgleichgewicht vgl. auch [992, 994c]).

Die Lage des Ferrisalz-Jodidgleichgewichtes wird naturgemäß sehr stark geändert, wenn man der Lösung Stoffe zufügt, die mit dem Ferrisalz beständige Komplexe bilden, wie z. B. Phosphate, Pyrophosphate, Fluoride, Tartrate usw. Die Komplexe haben ein viel niedrigeres Oxydationspotential als das Ferriion und machen demgemäß aus einer Alkalijodidlösung praktisch kein Jod frei. In solchen Lösungen wird Ferrosalz umgekehrt durch Jod quantitativ zu Ferrisalz oxydiert[512, 898]).

Die *kinetischen Verhältnisse* der Reaktion, die von Seubert[315]), Schükarew[395]), Wagner[895]) und Sasaki[863]) untersucht wurden, sind recht verwickelt und haben keine ganz einheitliche Deutung gefunden. Bezüglich des Ferriions ist die Reaktion nach Sasaki in Gegenwart eines genügenden Säureüberschusses erster Ordnung, mit abnehmender Säurekonzentration steigt die Reaktionsordnung bis auf zwei an. Die Reaktionsordnung des Jodides liegt zwischen 1 und 2 und kann unter Umständen noch höhere Werte erreichen. Ferroion wirkt stark verzögernd. Sasaki nimmt an, daß sich zwischen Ferrichlorid und Jodidion Komplexe von der Zusammensetzung $FeJ^{\cdot\cdot}$, $FeJ_2^{\cdot}$, $FeClJ^{\cdot}$ usw. bilden, die geschwindigkeitsbestimmend sind. Die anderen genannten Autoren nehmen verschiedene Folgereaktionen an. Nach Schükarew[395]) und Wagner[895]) ist die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion proportional $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][J']^2$; dementsprechend nimmt Wagner die Primärreaktion $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J_2'(k_1)$ mit den Folgereaktionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J_2' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J_2(k_2)$ und $Fe^{\cdot\cdot} + J_2' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J'(k_3)$ an, woraus sich die Gleichung

$$-\frac{d[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{dt} = \frac{2\,k_1[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][J']^2}{1 + \dfrac{k_3[Fe^{\cdot\cdot}]}{k_2[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}}$$

ergibt, die bestätigt wurde. Für Lösungen mit 1,5 Mol/l KCl und 0,1 Mol HCl/l ergab sich bei 15^0 $k_1 = 0{,}824$ und $\frac{k_3}{k_2} = 0{,}70$ (Konz. = Mole/l, Zeit in Sek.); die Abweichungen gegenüber Sasakis Ergebnissen dürften sich aus einem abweichenden Konzentrationsbereich und Neutralsalzzusatz erklären. Über den Temperaturkoeffizienten s. oben, S. B 148. Weitere kinetische Untersuchungen der Reaktion vgl. [994c]).

Nach Hahn und Windisch[856]) wird die Reaktion zwischen Ferrisalz und Jodid durch Cupriionen katalytisch sehr stark beschleunigt, weil das Cuprisalz mit dem Jodid augenblicklich freies Jod und Cuprosalz bildet und dieses durch das Ferriion sofort in Cupriion zurückverwandelt wird. (Vgl. auch [896, 897, 1032]), sowie Kolthoff, Maßanalyse II, S. 405.)

Einfluß des Lichtes auf die Oxydationsreaktionen der Ferrisalze.

Ebenso wie viele andere Oxydationsreaktionen sind auch die Ferri-Ferroreaktionen lichtempfindlich. Dies gilt nach den Feststellungen von Sasaki[863, 821]) u. a. auch für das eben besprochene Ferrisalz-Jodidgleichgewicht, das am Licht nach der Ferriseite verschoben wird. Es handelt sich um ein wahres Lichtgleichgewicht, denn durch abwechselnde Belichtung und Verdunkelung lassen sich die beiden Gleichgewichte beliebig ineinander überführen, es wird dementsprechend bei dem Vorgang $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J$ die Geschwindigkeit der linken Seite im Licht verringert, die der rechten vergrößert. Rideal und Williams[938]) fanden, daß die Reaktion im Ultraviolett und im sichtbaren Spektrum von 5500—6500 Å

mit einem Maximum bei etwa 5800 Å lichtempfindlich ist, während der Spektralbereich zwischen 5000 und 4000 Å nahezu unwirksam sein soll. Der lichtempfindliche Stoff ist das J_3'-Ion, während Fe¨, Fe¨˙ und J′ primär nicht durch Licht beeinflußt werden. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ergab sich zu $k^{35^0}/_{25^0} = 1{,}17$, alsokleiner als der der Dunkelreaktion (S. B 148). (Vgl. auch Schaum und Schleußner[939])). Für die Umwandlung $2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_3' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,J'$ wurde die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes gefunden, die von Kistiakowsky[1033]) für die Wellenlängen $\lambda = 5465$, 4360 und 3660 Å bestätigt wurde. Im Gegensatz zu Rideal und Williams fand also Kistiakowsky auch das Licht zwischen 4000 und 5000 A wirksam. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch Padoa und Vita[1068]), welche mit Licht von den Wellenlängen 6708, 5896, 5870, 5350 und 4607 Å arbeiteten. Wegen des Einflusses pulsierender Bestrahlung auf die Ausbeute sei auf die Arbeit der letztgenannten Forscher verwiesen.

Eine besonders einfache reversible Lichtreaktion hat Winther[621]) in dem Vorgang

$$Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$$

aufgefunden. Unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes wird Mercurisalz durch Ferrosalz zu Mercurosalz reduziert, das Mercurosalz wird aber im Dunkeln freiwillig und vollständig durch Ferrisalz zu Mercurisalz rückoxydiert. Die Lichtenergie wird also als chemische Energie aufgespeichert. Da die Rückoxydation des Mercurosalzes bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam stattfindet, lassen sich die Reaktionsprodukte beliebig lange nebeneinander aufbewahren. Das sichtbare Licht ist auf das obige Gleichgewicht ohne Wirkung.

Schon sehr lange ist bekannt, daß die **oxydierende Wirkung der Ferrisalze gegen viele organische Stoffe** durch die Belichtung sehr stark beschleunigt oder (praktisch) überhaupt erst in Gang gesetzt wird. Schon Maquer[1]) führt an, daß eine ätherische Ferrichloridlösung am Licht allmählich entfärbt wird und Gehlen[2]) stellte bereits fest, daß hier eine Reduktion des Ferrichlorides vorliegt. Der Äther wird zu chlorhaltigen Produkten oxydiert[448, 777a]). Ähnlich vollzieht sich die Reaktion mit Methyl- und Äthylalkohol (Benrath[448, 546, 595a]), vgl. auch S. B 172).

Besonders glatt verläuft die Reaktion zwischen **Ferrichlorid und Oxalsäure** am Licht. Setzt man das grün gefärbte Lösungsgemisch von Ferrichlorid und Oxalsäure der Einwirkung des Lichtes aus, so wird die Lösung unter Kohlensäureentwicklung alsbald farblos. Der Vorgang erfolgt quantitativ im Sinne der Gleichung $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$[21, 24, 101a, 483]), s. auch Eders Handbuch, 3. Aufl., Bd. I/2, S. 168 ff. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln läßt sich das Gemisch von Ferrichlorid und Oxalsäure monatelang unverändert aufbewahren, im Sonnenlicht vollzieht sich die Umsetzung in wenigen Minuten. Aus Lösungen der komplexen Ferrioxalate scheidet sich am Licht ein gelber Niederschlag von Ferrooxalat ab:

$$2\,[Fe(C_2O_4)_3]''' = 2\,FeC_2O_4 + 3\,C_2O_4'' + 2\,CO_2.$$

Auch die festen kristallisierten Ferrioxalate werden in der gleichen Art durch das Licht zersetzt. Die Abscheidung von Ferrooxalat aus der Lösung der Ferrioxalate wird durch einen hinreichenden Zusatz von Alkalioxalat verhindert, z. B. durch Zusatz von 0,1—0,8 Mol $K_2C_2O_4$ auf 0,01—0,08 Mol $K_3Fe(C_2O_4)_3$. (Allmand, Webb[1110]).

Ferritartrat geht am Licht unter CO_2-Entwicklung in grünes kristallinisches Ferrotartrat über (vgl. auch [844b]), Ferricitrat in Ferrocitrat usw. (Eder, Handbuch d. Photographie, 2. Aufl., Bd. IV, S. 197; Jodlbauer[483]).

Die Reaktionen zwischen Ferrisalz und organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure haben eine praktische Bedeutung im Lichtpausverfahren erlangt. Das mit dem lichtempfindlichen organischen Ferrisalz imprägnierte Papier wird nach der Belichtung mit Ferricyankalium entwickelt, wobei jene Stellen, an welchen sich infolge der Lichtwirkung Ferroion gebildet hat, blau erscheinen. Gewöhnlich wird das Papier von vornherein mit einem Gemisch des lichtempfindlichen Salzes und Ferricyankalium getränkt, so daß die Entwicklung mit Wasser zum Hervorrufen der Farbe genügt (Cyanotypie). Andere Entwicklungsverfahren vgl. Eder, Handbuch der Photographie, 2. Aufl., Bd. IV, S. 201 ff.

Eder[214]) verglich Lösungen verschiedener organischer Ferrisalze in bezug auf die Geschwindigkeit der Zersetzung im Tageslicht und fand, daß ein Gemenge von Ferrichlorid (0,75 Proz. Fe) und der äquivalenten Menge Oxalsäure die größte Lichtempfindlichkeit besitzt. Setzt man diese gleich 100, so ergeben sich für andere Gemische bzw. Salze die folgenden Zahlen:

$FeCl_3$ + Oxalsäure	100	Ammoniumferritartrat . . .	80
Ferrioxalat	89	$FeCl_3$ + Weinsäure	25
Ammoniumferrioxalat	80	$FeCl_3$ + Citronensäure . . .	19
Kaliumferrioxalat	78	Ammoniumferricitrat	15
Ferritartrat	80		

Benrath[546, 574]) führte ähnliche vergleichende Versuche mit 0,1 n-Lösungen von Ferrichlorid einerseits und Alkoholen oder n-Lösungen von Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure und Mandelsäure anderseits aus. Es wurde die Zeit gemessen, die bis zur Entfärbung der Lösungen im Quecksilberlicht notwendig war. Für die einzelnen Säuren in der angegebenen Reihenfolge verhalten sich die Lichtempfindlichkeiten wie 1 : 1,68 : 1,81 : 2,47 : 3,57.

Nach Winther und Oxholt-Howe[680]) hängt die Empfindlichkeit der organischen Ferrisalze von dem Absorptionskoeffizienten der Lösung ab und zwar ist die Empfindlichkeit um so größer je kleiner der Absorptionskoeffizient ist.

An der Zersetzung der organischen Ferrisalze (Oxalat, Tartrat, Citrat) sind besonders die blauen und violetten Teile des Spektrums beteiligt, doch tritt auch im gelben und roten Licht eine schwache Zersetzung ein. Für ein Gemisch von 10 cm^3 $FeCl_3$-Lösung (d = 1,200) und 10 cm^3 Oxalsäurelösung (20 g/Liter) fand z. B. Marchand[188]) auf Grund der CO_2-Entwicklung folgende Zahlen:

Spektralgebiet	Relative chemische Wirkung	Spektralgebiet	Relative chemische Wirkung
rot	2,6	violett	75,9
,,	3,1	,,	31,2
rotorange	4,2	ultraviolett	18,2
orange	5,7	,,	8,8
gelb	43,1	,,	8,3
grün	134,1	,,	6,2
blau	278,0	,,	5,2
,,	337,8	,,	2,0
indigo	370,0	,,	2,0
violett	214,1	,,	1,4

(Vgl. auch Winther und Oxholt-Howe[680]).)

Padoa[858]) stellte an der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Oxalsäure die merkwürdige Tatsache fest, daß es nicht gleichgültig ist, ob man das weiße Licht

direkt auf das Reaktionsgemisch einwirken läßt, oder ob das Licht zunächst in seine Spektralfarben zerlegt wird und diese nacheinander zur Reaktion gebracht werden. Wird die Wirkung des weißen Lichtes gleich 100 gesetzt, so ergibt sich die Summe der Wirkungen der Komponenten zu 112,3.

Diese Erscheinung ist erklärbar, wenn die Geschwindigkeit der Reduktion des Ferrioxalates nicht der ersten Potenz der einfallenden Lichtenergie proportional ist, sondern einer geringeren Potenz, da

$$a^n + b^n + c^n > (a + b + c)^n, \text{ wenn } n < 1.$$

Frl. Kornfeld[1058]), die die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Oxalsäure nach dieser Richtung untersuchte, fand tatsächlich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der Wurzel aus der Lichtintensität ist.

Kornfeld verwendete Lösungen, die für $FeCl_3$ $^1/_{100}$—$^1/_2$ molar und für Oxalsäure mindestens $^1/_{20}$ molar waren. Gearbeitet wurde bei Zimmertemperatur im blauen Licht (436 mμ). [Im grünen (579 mμ) und violetten (406 mμ) Licht wurde die gleiche Gesetzmäßigkeit gefunden.] In der folgenden Tabelle bedeutet J die absorbierte Lichtenergie in willkürlichen Einheiten, N sind die zur Titration des nach 30 Minuten gebildeten Ferrosalzes erforderlichen cm^3 0,1 n-$KMnO_4$.

J	N	$\frac{U}{\sqrt{J}}$	$FeCl_3$
46	0,41	0,061	m/2
46	0,40	0,061	m/3
35	0,35	0,059	m/100
23	0,28	0,059	m/2
18	0,25	0,059	m/100
12	0,20	0,058	m/2
9,0	0,18	0,060	m/100
4,2	0,11	0,055	m/2
3,2	0,11	0,061	m/100
0,4	0,031	0,049	m/100

Man sieht, daß der Quotient aus dem Umsatz durch die Wurzel aus der Lichtintensität $\left(\frac{U}{\sqrt{J}}\right)$ konstant bleibt, wenn die Intensität im Verhältnis 1 : 100 geändert wird.

Sowohl die Befunde von Padoa, wie die von Kornfeld, widersprechen aber, wie sich aus dem im folgenden Gesagten ergibt, den Beobachtungen vieler anderer Autoren. Die Ursache der verschiedenartigen Versuchsergebnisse kann vorläufig nicht festgestellt werden.

Allmand und Webb[1140]) untersuchten die Einwirkung von homogenem und inhomogenem Licht auf die Lösungen von Kaliumferrioxalat. Es ergab sich, daß Licht, welches aus der Strahlung von 2 oder 3 Linien der Quarz-Quecksilberlampe zusammengesetzt war (365, 405, 436 mμ), eine um 25—30% größere photolytische Ausbeute bewirkte, als sich durch Summierung der Wirkungen der monochromatischen Bestrahlungen ergab. Dies ist gerade das Gegenteil der Befunde von Padoa. Bei Benutzung von einer Metallfadenlampe, also von Licht mit kontinuierlichem Spektrum, ergab sich allerdings eine scheinbare Übereinstimmung mit Padoa, indem die Wirkung des „weißen Lichtes" um etwa 20% kleiner war als die Wirkung der Komponenten, doch ist diesem Ergebnis nach Allmand und Webb keine große Bedeutung beizumessen, da bei der verwendeten Versuchsanordnung Fehlerquellen verschiedener Art nicht ausgeschaltet werden konnten.

Die nachstehend genannten Autoren stellten, abweichend von Kornfeld, fest, daß die Photolyse des Ferrioxalates proportional der ersten Potenz der Lichtintensität erfolgt.

Benrath[574]) belichtete Gemische von 10 cm³ 0,0125—0,2 n-$FeCl_3$, 3,2 g Oxalsäure, 73 g HCl in 100 cm³ mit einer Quecksilberlampe und maß die Zeit t, die zur Entfärbung der Lösungen notwendig war:

c	t	100 · c/t
16	240	6,67
8	122	6,56
4	61	6,56
2	33	6,06
1	17	5,88
	Mittel	6,35

(c ist die Konzentration der Lösung an $FeCl_3$, wobei diejenige der 0,0125 normalen $FeCl_3$-Lösung als Einheit genommen ist). Der Quotient c/t ist konstant, das heißt, die Reduktion ist proportional der Zeit, also auch proportional der zugeführten Lichtenergie. Die gleiche Beziehung wurde auch für die Reaktion des Ferrichlorides mit Weinsäure und Citronensäure festgestellt. Winther und Oxholt-Howe[680]) fanden Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität für Lösungen, die auf 1 Volumen 0,187 molarer Ammonium-oxalat, -succinat, -tartrat, -citrat- und -acetatlösung ½ Volumen 0,0033—0,0167 molarer $FeCl_3$-Lösung enthielten. Gearbeitet wurde im monochromatischen Licht mit den Wellenlängen 313, 366 und 405 mμ. (Vgl. ferner Lemoine[224, 324])).

Allmand und Webb[1059, 1140]) ließen homogenes Licht von den Wellenlängen 313, 365, 405, 436 mμ auf Kaliumferrioxalatlösungen in Gegenwart von Kaliumoxalat (s. S. B 150) einwirken. Es ergab sich stets Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität. Kaliumoxalat hat nur in größeren Konzentrationen etwas verzögernden Einfluß auf die Geschwindigkeit. Für die Quantenausbeuten $\gamma = \frac{28470}{\lambda} \cdot \frac{\text{zersetzte Mole}}{\text{absorbierte cal.}}$ (λ in μ ausgedrückt) wurden folgende Werte gefunden:

Wellenlänge mμ	Mole $K_3Fe(C_2O_4)_3$ pro Liter	Dauer der Bestrahlung in Stunden	Zersetzung in %	Mittlere aktive Absorption in cal. pro Stunde	Zersetzte Mole/Stunde × 10^6	γ
313	0,02	41,58	23,0	0,272	4,77	1,59
365	0,02	19,33	10,6	0,315	4,76	1,18
	0,02	22,33	11,8	0,291	4,42	1,18
	0,04	23,33	7,52	0,364	5,35	1,15
	0,06	21,25	3,42	0,296	4,18	1,11
	0,06	41,17	6,72	0,280	4,225	1,17
405	0,02	22,33	12,2	0,364	4,70	0,91
436	0,02	21,50	14,1	0,412	5,69	0,90
	0,04	21,66	9,20	0,553	7,34	0,87
	0,06	44,66	11,1	0,467	6,48	0,91

Die Konzentration der Ferrioxalatlösung hat also keinen Einfluß auf die Quantenausbeute; mit steigender Wellenlänge nimmt die Ausbeute ab. Weitere Versuche ergaben, daß γ innerhalb der Grenzen 3,4—32,1 % unabhängig ist von dem Zersetzungsgrade der Ferrioxalatlösung, demnach wirkt das gebildete Ferrooxalat nicht verzögernd auf die Reaktion (vgl. dagegen Baur[512c]), Schaper[572]), sowie unten S. B 154). Intermittierende Belichtung gibt

die gleichen Resultate wie kontinuierliche Belichtung. Starke Elektrolyte, wie H_2SO_4, HCl, K_2SO_4, KCl, NaCl, LiCl bewirken eine Steigerung der Quantenausbeute bis auf 1,35 für $\lambda = 365$ mμ.

Auf die Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität gründet sich die schon frühzeitig empfohlene Anwendung des Ferrioxalates bzw. der Gemische von $FeCl_3$ und $(COOH)_2$ als Aktinometer, wobei die entwickelte Kohlensäure oder das gebildete Ferrosalz als Maß der Lichtenergie dient. (Vgl. Draper[101a]), Marchand[188]), sowie Eder, Handbuch der Photographie, 3. Aufl., I. Bd., 3. Teil, S. 112 ff.)

Aus den oben angeführten Versuchen von Benrath, Kornfeld, Allmand und Webb ergibt sich bereits, daß die Geschwindigkeit der photochemischen Ferrioxalatreduktion unabhängig von der Ferrikonzentration ist. Das gleiche fanden Winther und Oxholt-Howe[680]). Sanyal und Dhar[940]) schließen jedoch aus orientierenden Versuchen, daß die Reaktion in bezug auf das Ferrisalz erster Ordnung sei. Die Oxalsäurekonzentration hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit[574, 680, 1058]). Das während der Reduktion entstehende Ferrosalz wirkt auf den Reaktionsfortschritt stark hemmend [224, 324, 574]), und zwar ist die Verzögerung nach Kornfeld[1058]) der Ferrokonzentration proportional. (Vgl. dagegen Allmand, Webb S. B 153).

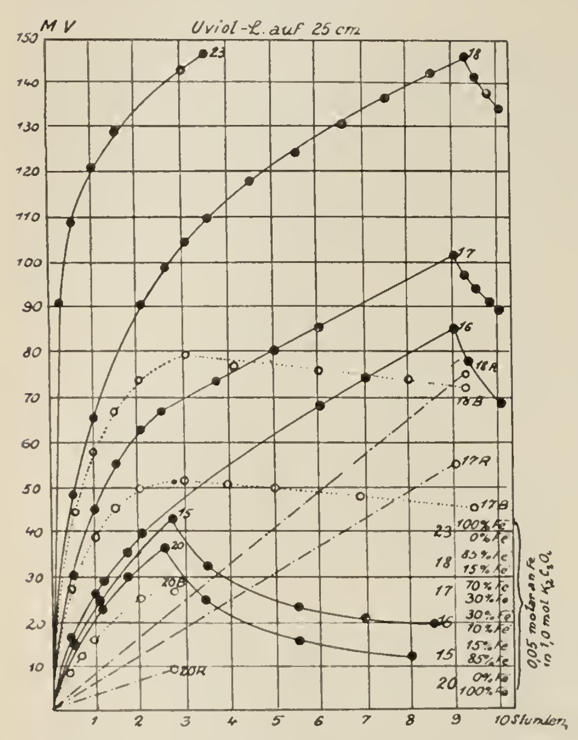


Fig. B 44. Lichtpotential der Ferro-Ferrioxalat-Elektrode nach Schiller[619]).

Ebenso wie andere rein photochemische Reaktionen haben auch die hier in Rede stehenden Vorgänge einen sehr niedrigen Temperaturkoeffizienten. Berthelot[700]) bestimmte den Temperaturkoeffizienten der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Oxalsäure zwischen 16 und 21° zu 1,01, welcher Wert mit dem von Lemoine[324]) zwischen 3 und 35° gefundenen übereinstimmt.

Die Photolyse des Ferrioxalates setzt nach Jodlbauer[483]) ohne nachweisbare Induktionsperiode ein, wenn man in Wasserstoffatmosphäre arbeitet. An der Luft geht der Abscheidung des Ferrooxalatniederschlages eine scheinbare Induktionsperiode voraus, die auf die Bildung eines löslichen Oxydationsproduktes zurückgeführt wird. Durchleiten von Sauerstoff durch die (mit $K_2C_2O_4$ versetzte, s. S. B 150) Lösung von $K_3Fe(C_2O_4)_3$ verhindert das bleibende Auftreten von Ferrosalz vollständig, da dieses sofort nach der Bildung rückoxydiert wird (Allmand, Webb[1140])). Die Kohlensäureentwicklung beginnt auch an der Luft oder im Sauerstoff sofort nach der Belichtung[483, 1140]). (Über die auf der Sauerstoffhemmung beruhende Induktionsperiode vgl. auch Winther[550c]).) Bei Ferritartrat wird die Abscheidung des Ferroniederschlages in Abwesenheit von Luftsauerstoff vermehrt, die Kohlensäureentwicklung dagegen vermindert.

Schiller[619]) untersuchte die Potentialverschiebung der Ferro-Ferrioxalat-Elektrode im Licht. In Fig. B 44 ist der zeitliche Verlauf des Potentialanstieges am Licht (Anklingen) und der Potentialabfall nach dem Verdunkeln (Abklingen) in 1,0 mol-$K_2C_2O_4$ eingetragen (Versuchstemperatur 25°). Die gemessenen Lichtpotentiale sind in der Fig. B 44 durch ausgezogene Kurven verbunden, die strichpunktierten Linien bedeuten den Reduktionseffekt (Potentialanstieg infolge vermehrter Ferrosalzbildung), die gestrichelten Linien den reinen Lichteffekt (Bequereleffekt). Die Versuche zeigen, daß der Lichteffekt um so größer ist, je ferrireicher die Lösung ist. Sowohl die Anfangsgeschwindigkeit als auch der erreichte Maximaleffekt steigen mit zunehmendem Ferrigehalt.

Bei reinen Ferrilösungen konnte ein Maximum nie erreicht werden. Das Abklingen geht um so schneller vor sich je ferroreicher die Zellen sind.

Weitere Versuche ergaben, daß die Anfangsgeschwindigkeit des Anklingens proportional der Lichtstärke ist. Bei starken Lichtquellen, wie Tageslicht oder Uviollampe geht die Reaktion praktisch bis zu reinem Ferrosalz. Bei schwachen Lichtquellen bleibt die Umsetzung unvollständig, es liegt ein Schwellenwert vor, d. h. es gibt Lösungen von Ferro-Ferrikaliumoxalat, die bei einer gewissen Zusammensetzung einer gewissen Helligkeit ausgesetzt sich nicht zersetzen, wohl aber noch in ihrem Potential auf das Licht reagieren.

Bezüglich des Mechanismus der Lichtreaktion nehmen Allmand und Webb[1140]) an, daß eine der drei C_2O_4-Gruppen des Ferrioxalates durch Aufnahme eines Lichtquants gelockert wird. Beim Zusammentreffen dieses aktivierten Ions mit einem nichtaktivierten soll dann unter CO_2-Abgabe Ferrooxalation entstehen:

$$Fe(C_2O_4)_3''' + h\nu = Fe(C_2O_4)_2''' \diagdown C_2O_4$$

$$Fe(C_2O_4)_2''' \diagdown C_2O_4 + Fe(C_2O_4)_3''' = 2\,Fe(C_2O_4)_2'' + C_2O_4'' + 2\,CO_2\,.$$

Die einzelnen Ferriverbindungen.

Eisen(3)-fluorid, Ferrifluorid.

Das Ferrifluorid ist in wasserfreiem Zustande sowie in Form von Hydraten bekannt.

Wasserfreies Fluorid, FeF_3, wurde von H. Sainte-Claire Deville[91]) durch Behandeln von Eisenoxyd mit starker Flußsäure und Erhitzen des Trockenrückstandes in einem Platintiegel bis zur beginnenden Weißglut erhalten. Poulenc[282]) gibt folgende Darstellungsmethoden an: 1. Man trägt wasserhaltiges Ferrifluorid in geschmolzenes Ammoniumfluorid ein und erhitzt das entstandene Ammoniumferrifluorid in einem inerten Gasstrom. Es bildet sich amorphes Ferrifluorid, das auf 1000° im Fluorwasserstoffstrom erhitzt unter teilweiser Verflüchtigung in die kristallisierte Form übergeht. 2. Eisenoxyd oder wasserhaltiges Ferrifluorid werden im Fluorwasserstoffstrom scharf geglüht. 3. Wasserhaltiges Ferrichlorid geht beim Behandeln mit Fluorwasserstoffdämpfen schon in der Kälte in Ferrifluorid über, das beim folgenden Erhitzen auf 1000° kristallinisch wird. Nach Ruff und Ascher[1111]) entsteht FeF_3 auch durch Einwirkung von Fluor auf metallisches Eisen, wasserfreies $FeCl_2$ oder sublimiertes $FeCl_3$. Mit dem Metall erfolgt die Reaktion schon bei Zimmertemperatur unter Funkensprühen, mit $FeCl_2$ ebenfalls unter starker Wärmetönung. Die Fluorierung von $FeCl_3$ bei 200—300° liefert fast reines FeF_3.

Das Ferrifluorid bildet kleine rhomboëdrische blaßgrüne, fast farblose Kristalle, spaltbar nach (10$\bar{1}$1) (Deville[91]), de Schulten[595b])). Die Kantenlängen der Elementarzelle mit 4 Molekülen betragen $a = 7{,}78$ Å, $c = 3{,}73$ Å (Ruff, Ascher[1111])). Dichte (pyknometrisch bestimmt) = 3,87 (Poulenc[282]), 3,52 (Ruff, Ascher[1111])), (aus den röntgenographischen Daten berechnet) = 3,81[1111]). Das FeF_3 sublimiert im HF-Strom über 1000° [91]) [1111]).

Der Fluordampfdruck p_{F_2} von FeF_3 ist von Jellinek und Rudat[1062]) berechnet worden auf Grund einer experimentellen Untersuchung der Reaktion $2\,FeF_3 + H_2 \rightarrow 2\,FeF_2 + 2\,HF$, deren Gleichgewichtskonstante $\frac{p^2_{HF}}{p_{H_2}}$ in Verbindung mit der Dissoziationskonstanten von Fluorwasserstoffgas $\frac{p^2_{HF}}{p_{H_2}\,p_{F_2}}$ die Größe p_{F_2} liefert. In der folgenden Tabelle sind die Daten von Jellinek und Rudat zusammengestellt.

T_{abs}	623	723	823
$\log \frac{p^2_{HF}}{p_{H_2}}$	−3,06	−1,71	−0,52
$\log p_{F_2}$	−49,1	−41,9	−35,6.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Bildungswärme $Fe + {}^3/_2 F_2 = FeF_3 +$ 233,2 kcal oder $FeF_2 + \frac{1}{2} F_2 = FeF_3 +$ 79,1 kcal für 700—800° (vgl. unten Bildungswärme der FeF_3-Lösung).

In Wasser ist das Salz schwer löslich. 100 cm³ der bei 25° gesättigten Lösung enthalten nach Carter[1077]) 0,091 g FeF_3. In Alkohol und Äther ist das Salz unlöslich. Durch Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure wird die Verbindung selbst in der Wärme nur teilweise angegriffen. In flüssigem Fluorwasserstoff geht FeF_3 nicht nachweisbar in Lösung (Fredenhagen, Cadenbach[1159])). An der Luft oder im Wasserdampfstrom erhitzt geht FeF_3 in Eisenoxyd über, welches die Form des Ferrifluorides beibehält. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bildet sich zuerst FeF_2, dann metallisches Eisen (s. oben), im Chlorwasserstoffstrom Eisenchlorid, im Schwefelwasserstoffstrom Ferrosulfid[282]). Eine Zusammenstellung weiterer chem. Eigenschaften findet sich bei Ruff, Ascher[1111]).

Ferrifluorid-Hydrate.

Das Ferrifluorid-4,5-hydrat, $FeF_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$, wurde von Berzelius[6]) und später von Scheurer-Kestner[132]) durch Eindampfen einer Lösung von Ferrihydroxyd in Flußsäure dargestellt. Man erhält das Salz auch, indem man metallisches Eisen in Flußsäure löst und die Flüssigkeit (die Ferrofluorid enthält) unter Zusatz von Salpetersäure eindunstet.

Das Salz bildet blaßrosafarbige Kristalle, die in dünner Schicht oder unter dem Mikroskop farblos erscheinen. In Wasser ist es langsam aber vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit löslich. Beim Erwärmen der Lösung tritt Braunfärbung (Hydrolyse) ein, die aber beim Erkalten wieder verschwindet.

Nach Weinland, Lang und Fikentscher[942]) kommt dem Hydrat die Konstitutionsformel $\left[Fe{}^{F_3}_{(H_2O)_3}\right] + 1{,}5\,H_2O$ zu, die damit begründet wird, daß das Fluor in der Verbindung nicht ionogen gebunden ist (siehe unten) und daß das Salz (nach [132]) beim Erwärmen auf etwa 100° genau 1,5 Mole Wasser verliert. (Vgl. aber 3-Hydrat.)

Das Ferrifluorid-3-hydrat, $FeF_3 \cdot 3\,H_2O$, entsteht nach Scheurer-Kestner[132]), wenn man das vorstehend beschriebene Salz auf 100° erhitzt. Offenbar genügt aber schon eine niedrigere Temperatur für seine Bildung. Wenigstens erhielten Peters[347]) sowie Recoura[596]) und Deussen[1118]) beim Eindampfen der wie oben dargestellten Ferrifluoridlösung unmittelbar das 3-Hydrat. Das Salz sieht ebenso aus wie das 4,5-Hydrat, auch verhält es sich bezüglich der Löslichkeit in Wasser wie dieses. Nach Recoura verliert es beim Erhitzen auf 95° relativ rasch sein Kristallwasser und außerdem ein Drittel seines Fluorgehaltes als HF. Die weitere Zersetzung geht sehr langsam vor sich. Deussen[466]) hielt das Salz ursprünglich für ein Ferroferrifluorid $Fe_3F_8 \cdot 10\,H_2O$, auf Grund einer neuen Untersuchung[1118]) stellte er aber die Zusammensetzung $FeF_3 \cdot 3\,H_2O$ fest (vgl. auch Weinland, Lang und Fikentscher[942])).

Die spezifische magnetische Massensuszeptibilität des $FeF_3 \cdot 3\,H_2O$ beträgt $\chi \cdot 10^6 = +47{,}3$ (Feytis[575])). Ähnliche Werte fanden Honda, Ishiwara[703]).

Ferrifluoridlösung.

Die *Bildungswärme* des gelösten Ferrifluorides ergibt sich aus der von Petersen[265]) gemessenen Wärmetönung der Reaktion:

$$3\,AgF\,.\,aq + FeCl_3\,.\,aq = FeF_3\,.\,aq + 3\,AgCl + 46{,}9\ \text{kcal}$$

unter Berücksichtigung der von Wartenberg und Fitzner[943]) neu bestimmten Bildungs- und Lösungswärme der Fluorwasserstoffsäure zu

$$Fe + \frac{3}{2} F_2 = FeF_3 aq + 243,1 \text{ kcal*)}$$

(vgl. S. B 157, Bildungswärme).

Die Neutralisationswärme der Reaktion:

$$\frac{1}{3} Fe(OH)_3 + HF aq = \frac{1}{3} FeF_3 aq + 3 H_2O$$

wurde von Petersen zu 7,915 kcal. gefunden, Mulert[597]) erhielt den fast übereinstimmenden Wert 7,925 kcal.

Die *Lichtabsorption* von Ferrifluoridlösungen in Flußsäure oder in Alkalifluoridlösung untersuchten Byk und Jaffe[548]). Die Absorptionen (einseitig im Ultraviolett) sind viel niedriger als die von Ferrichloridlösung der entsprechenden Konzentration. In den untersuchten Lösungen ist das Ferrifluorid als Komplexion vorhanden (vgl. S. B 159).

Absorptionsgrenzen von Ferrifluoridlösungen.

g FeF_3/100 ccm	FeF_3-Lösung mit HF-Zusatz	$FeCl_3$-Lösung mit NaF-Überschuß ohne HCl	$FeCl_3$-Lösung ohne HCl
2,25	272,7 mμ	373,5 mμ	457,9 mμ
0,454	258,4 „	321,6 „	404,8 „
	mit 5,2 Molen HCl		
0,0454	244,8 „	258,7 „	359,6 „

Für die *Gefrierpunktserniedrigung* Δ der Ferrifluoridlösung erhielt Peters[347]) folgende Werte:

g FeF_3 in 100 g H_2O	Δ	Mol.-Gew.	Theoretisches Mol.-Gew. von FeF_3
1,921	—0,308	118,2	113
0,954	—0,160	112,7	

Speransky[283]) fand

$\%FeF_3$ =	5,13	2,88	1,44
Δ =	0,745	0,445	0,245

Das *molare Leitvermögen* μ der Ferrifluoridlösung beträgt nach Peters bei 25°:

v	= 6	12	24	48	96	l/Mol
μ_{25^0}	= 10,0	11,8	14,4	18,3	24,2	$cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

Nahezu übereinstimmende Werte erhielt Speransky[283]). Weinland, Lang und Fikentscher fanden für eine $\frac{1}{128}$-molare Lösung bei 16° $\mu = 39 \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$.

Die sehr geringe Leitfähigkeit und die Gefrierpunkte weisen darauf hin, daß das Ferrifluorid fast undissoziiert ist. Zu demselben Ergebnis führen die von Peters ausgeführten Potentialmessungen, die zeigen, daß das Ferroferripotential durch Zusatz von Alkalifluorid bedeutend unedler wird (vgl. S. B 159).

*) Im Original steht 253,1; diese Zahl ist unrichtig und später bei Jellinek und Rudat[1062]) abgeändert.

Auch die von Deussen[434]) beobachtete hohe Löslichkeit des Ferrioxydes in Flußsäure (vgl. S. B 272) hängt mit der geringen Dissoziation des Ferrifluorides zusammen. Dementsprechend bleiben in der Lösung des Salzes manche der normalen Ionenreaktionen aus; auf Zusatz von $Ca^{\cdot\cdot}$ z. B. bleibt die Lösung vollkommen klar, erst nach eintägigem Stehen beobachtet man eine leichte Opalescenz von Calciumfluorid (Weinland, Lang und Fikentscher[942]), vgl. jedoch Recoura[596])). Die Fällung von Ferrihydroxyd mit Ammoniak oder Alkalilauge erhält man ohne weiteres, die Reaktionen mit $Fe(CN)_6''''$ oder mit $(CNS)'$ treten nach Deussen[466]) aber erst nach dem Ansäuern auf (vgl. auch Greeff[624]), Szebellédy[1072]), van Urk[1107])), Eine Ferrifluoridlösung macht im Gegensatz zur Lösung eines ionisierten Ferrisalzes aus Jodkalium nahezu kein Jod frei und durch einen Überschuß an Alkalifluorid wird die Jodausscheidung vollständig verhindert (vgl. u. a. E. Müller[487]), Fraser[682]), Little und Hult[761])).

Die *Hydrolyse* der FeF_3-Lösungen ist in der Kälte nur gering[596]) [283]) [942]) [347]).

Ein basisches Ferrifluorid soll nach Berzelius und Scheurer-Kestner[132]) beim Versetzen einer Ferrifluoridlösung mit nicht zuviel Ammoniak als rostgelber Niederschlag entstehen. Die angegebenen Formeln sind höchst zweifelhaft; vgl. Gm.-Kr.-Hdb. (6. Aufl.) III, S. 364.

Doppelsalze des Ferrifluorides.

Petersen[265]) beobachtete beim Versetzen einer neutralen Ferrifluoridlösung mit Flußsäure eine geringe Wärmetönung (von 0,58 kcal pro Mol FeF_3) und schloß daraus, daß sich in der Lösung eine Ferrifluorwasserstoffsäure gebildet habe. Die Existenz einer solchen Säure ergibt sich auch aus Messungen des Potentials, der Leitfähigkeit und der Gefrierpunkterniedrigung der mit HF oder Alkalifluorid versetzten Ferrisalzlösung, die Peters[347]) ausgeführt hat.

Die nachstehende Tabelle zeigt den Einfluß von HF oder Natriumfluorid auf das Potential einer Ferro-Ferrichloridlösung (10 ccm 0,1 mol. $FeCl_2$ (gelöst in 0,1 n. HCl) + 10 ccm 0,1 mol. $FeCl_3$):

Zugesetzt cm³ $^3/_{10}$-mol.	NaF				HF		
	0	10	20	30	0	10	20
$_0\varepsilon_h$	+ 0,717	+ 0,522	+ 0,311	+ 0,207	+ 0,717	+ 0,575	+ 0,519

Das Reduktionspotential der Lösung wird also durch Fluorionen beträchtlich erhöht. Es verschwinden um so mehr Ferrionen, je größer die Fluoridzusätze sind. Daß Natriumfluorid das Potential stärker beeinflußt als HF ist verständlich, da es viel stärker dissoziiert ist. Weitere hierher gehörige Beobachtungen vgl. Dhar, Urbain[760c]).

Einen weiteren Beweis für das Bestehen komplexer Fluoroferrianionen ergeben Überführungsversuche von Peters mit Lösungen von Natriumferrifluorid, Na_3FeF_6. Das Eisen wandert mit dem Fluor zur Anode.

Die mit überschüssigem Alkalifluorid versetzten Ferrifluoridlösungen zeigen die Eisenreaktionen in noch geringerem Maße als die reinen Ferrifluoridlösungen. Die Reaktionen mit Ferrocyanid und Rhodanid bleiben ganz aus, aus Jodkalium wird gar kein Jod frei gemacht usw. Die Fällung des Eisens mit Ammoniak oder Alkalilauge wird jedoch nicht beeinträchtigt.

Die Zusammensetzung des in den Lösungen der komplexen Fluoride vorhandenen Anions konnte bisher nicht sicher festgestellt werden.

Die in festem Zustande gewonnenen Doppelsalze des Ferrifluorides mit Metallfluoriden entsprechen den Typen $Me^I[FeF_4]$, $Me^I_2[FeF_5]$ und $Me^I_3[(FeF_6]$. In den drei Reihen müßte das Eisen die Koordinationszahlen 4 bzw. 5 oder 6

besitzen. Weinland, der mit Lang und Fikentscher[942]) eine größere Zahl von Salzen der zweiten Reihe dargestellt hat, hält die Koordinationszahl 5 für unwahrscheinlich und schreibt auch den Verbindungen dieser Reihe die Koordinationszahl 6 zu, indem er sie als Pentafluoro-aquoferriate $Me_2\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]$ betrachtet. Diese Auffassung wird durch das Verhalten einiger hierher gehöriger Verbindungen beim Entwässern gestützt. Eine Schwierigkeit für diese Formulierung ergibt sich jedoch bei den Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalzen, welche nach der Meinung einiger Autoren wasserfrei sind oder nur mit $^1/_2$ Mol Wasser kristallisieren.

Natriumferrifluoride: a) Na_3FeF_6 (nach Wagner[238]) wasserfrei, nach Greeff[624]) mit $^1/_2$ H_2O) wird durch Fällen einer kaltgesättigten $FeCl_3$- oder FeF_3-Lösung mit einer ebenfalls gesättigten Natriumfluoridlösung als feinkörniger weißer Niederschlag erhalten. Magnetische Suszeptibilität s. S. B 137. Löslichkeit bei 18° in Wasser $10{,}64 \cdot 10^{-3}$ Mole/L, in gesättigter NaCl-Lösung $2{,}72 \cdot 10^{-3}$ Mole/L (Treadwell, Köhl[902])). Über die Anwendung zur maßanalytischen Fluorbestimmung vgl. [624]) [665]) [902]).

b) $Na_2FeF_5 + {}^1/_2H_2O$ soll nach Nicklès[154]) (vgl. auch[8])) aus der Lösung von a) in Ferrichlorid in der Wärme ausfallen; gelbbraune Flocken.

Ob und welche Doppelsalze aus dem Schmelzgemisch NaF — FeF_3 auskristallisieren, ist nicht bekannt, da Puschin und Baskow[625]) die Schmelzpunktslinie von NaF in Gegenwart von FeF_3 nur bis zum eutektischen Punkt (35 Molproz. FeF_3, 892°) verfolgt haben.

Kaliumferrifluoride: a) K_3FeF_6 wird analog dem Natriumsalz als farbloser kristallinischer Niederschlag erhalten[8]) [238]) [624]). Magnetische Suszeptibilität vgl. S. B 137; Löslichkeit bei 18° in Wasser $35{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mole/L, in gesättigter KCl-Lösung $6{,}93 \cdot 10^{-3}$ Mole/L[902]).

b) K_2FeF_5 (nach Berzelius[8]) wasserfrei, nach Nicklès[154]) mit $\frac{1}{2}H_2O$, nach Christensen[242]) mit 1 H_2O) wird erhalten durch Eintropfen von Kaliumfluorid in überschüssiges Ferrifluorid[8]), ferner durch Umsetzung zwischen KF und $FeCl_3$ bzw. KSCN nud $(NH_4)_2\ FeF_5$[154]) oder schließlich durch Schmelzen von Ferrihydroxyd mit überschüssigem saurem Kaliumfluorid und Auslaugen der Schmelze mit verdünnter Flußsäure[242]).

Das Salz bildet kleine farblose, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche Kristalle.

c) $KFeF_4$ wurde von Weinland, Lang und Fikentscher[942]) durch Eindampfen einer flußsauren Lösung von $FeF_3 \cdot 4{,}5\ H_2O$ (0·02 Mole) und K_2CO_3 (0,015 Mole) als grünlichgrau gefärbtes kristallinisches Pulver gewonnen. Es ist in Wasser schwer löslich, luftbeständig und ätzt Glas. Magnetische Suszeptibilität vgl. S. B 137.

Ammoniumferrifluoride: a) $(NH_4)_3\ FeF_6$ wurde zuerst von Marignac[112]) dargestellt. Nach Wagner[238]) erhält man es, indem man eine flußsaure Lösung von FeF_2 (!) mit Ammoniak fast neutralisiert und eindampft. Helmolt[294]) löste Ferrihydroxyd in Ammoniumfluoridlösung und dampfte ein.

Das Salz bildet kleine farblose (gelbbraune[294])) stark glänzende Reguläroktaeder von einer dem Ammoniumplatinchlorid analogen Struktur. Die Kantenlänge der Elementarwürfel beträgt 9,10 Å, der Abstand Metall—Fluor 1,9 Å, der Abstand zweier Fluoratome 5,3 Å (Pauling[860])).

D (pyknometrisch) = 1,91, aus dem Kristallgitter berechnet sich 1,96[860]). Die spezifische magnetische Massensuszeptibilität $\chi = +66{,}1 \cdot 10^{-6}$ (Feytis[575])). Das Salz läßt sich unzersetzt auf 100° erhitzen, beim Glühen an der Luft hinterbleibt Fe_2O_3. In Wasser ist die Verbindung wenig löslich.

b) $(NH_4)_2\,FeF_5$ wurde von Nicklès[154]) aus den Lösungen der Komponenten gewonnen. Die Verbindung hat ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Kaliumsalz, ist aber in Wasser stärker löslich. Mit Rhodankalium bildet sich demnach die Kaliumverbindung. Die magnetische Massensuszeptibilität wurde von Feytis[575]) zu $\chi = +73 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Der Autor nimmt übrigens an, daß das Salz mit 1 Mol H_2O kristallisiere.

c) NH_4FeF_4 entsteht nach Weinland, Lang und Fikentscher[942]) bei der Wechselwirkung von Ferrihydroxyd, Fluorwasserstoffsäure und Ammoniak im Molverhältnis $Fe_2O_3:HF:NH_3 = 1:12:3$. Es ist ein schmutzigweißes kristallinisches Pulver, das sich in warmem Wasser löst. Beim Kochen der Lösung tritt Hydrolyse ein.

Thalloferrifluoride: Durch Eindunsten gemischter Lösungen von Ferrifluorid und Thallofluorid wollen Ephraim und Barteczko[513]) eine Verbindung $Tl_3(Fe_2F_9)$ erhalten haben, während Weinland, Lang und Fikentscher[942]) dem gleichartig gewonnenen Salz die Zusammensetzung $\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]Tl_2 \,.\, 2\,H_2O$ zuschreiben; rosafarbige Kriställchen; luftbeständig, löst sich in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leichter, und läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Nach Weinland verliert die Verbindung über Schwefelsäure kein Wasser, bei 130° entweichen 2 Mole Wasser.

Silberferrifluorid: $\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]Ag_2 \,.\, 2\,H_2O$. Farblose krustige Kristallaggregate, sehr hygroskopisch und lichtempfindlich, verwittert über Schwefelsäure rasch[942]).

Cuproferrifluorid: $[FeF_6]\,[Cu(H_2O)_6]_3$. Blaue, körnige, durchsichtige Kriställchen, ziemlich luftbeständig, in Wasser schwer löslich und daraus nicht umkristallisierbar[942]).

Bariumferrifluorid, $Ba_3[FeF_6]_2$ (?), fällt beim Versetzen einer Ferrifluoridlösung mit Bariumchlorid als unlöslicher Niederschlag aus[242]) [596]). Die Zusammensetzung des Salzes ist nicht sichergestellt (vgl. [942])).

Fluoroferriate anderer zweiwertiger Metalle und zwar von Zn, Cd, Ni, Co, Fe^{II} stellte Weinland mit Köppen[369]) sowie mit Lang und Fikentscher[942]) durch Eindunsten der Lösungen der Komponenten her. Die Salze haben die Zusammensetzung $Me^{II}FeF_5 \cdot 7\,H_2O$ und werden als Hexaquo-Metall-pentafluoro-aquo-ferriate $\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]\,[Me^{II}\,(H_2O)_6]$ aufgefaßt.

Das Zink- und Cadmiumsalz bilden farblose bis schwach rötlich gefärbte Kriställchen, in Wasser schwer löslich. Das Nickelsalz ist blaßgrün, das Kobaltsalz rosa gefärbt. Das Ferrosalz, welches im Wasser ziemlich leicht löslich ist, bildet erbsengelbe, gut ausgebildete rhomboëderähnliche Kriställchen.

Fluoroferriate organischer Basen: Äthylendiammoniumsalz, $\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]H_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$, blaßrote Krusten, in Wasser schwer löslich; Guanidiniumsalz, $\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]H_2 \cdot 2\,CN_3H_5$, weißes kristallinisches, schwer lösliches Pulver; magnetische Suszeptibilität vgl. S. B 137; die Pyridiniumsalze: $\left[Fe\,{}^{F_5}_{H_2O}\right]H_2 \cdot 2\,C_5H_5N \cdot 2\,H_2O$, (blaßrosa), $[FeF_4]\,H \cdot C_5H_5N \cdot H_2O$ (grünlichweiß), sind hygroskopisch und in Wasser leicht löslich[942]):

Verbindungen mit Brucin und Chinin vgl. Nicklès[154]).

Eisen(3)-chlorid, Ferrichlorid,
seine Hydrate und Doppelverbindungen.

(Übersicht: $FeCl_3$, wasserfrei, S. B 162; $FeCl_3$ und nicht wäßrige Lösungsmittel, S. B 168; Hydrate von $FeCl_3$, S. B 173; Ferrichloridlösungen, S. B 178; Basische Ferrichloride, S. B 192; Doppelsalze von $FeCl_3$, S. B 202).

Wasserfreies Ferrichlorid.

Das wasserfreie Ferrichlorid $FeCl_3$ bzw. Fe_2Cl_6 soll sich als Molysit in Fumarolen finden (vgl. Fiori[666])[683])).

Bildung und Darstellung.

Von den zahlreichen Reaktionen, die zur Bildung von wasserfreiem Ferrichlorid führen, sollen hier nur die wichtigeren angeführt werden.

Eisenmetall liefert beim Erhitzen mit Chlor (s. unten) oder chlorierenden Verbindungen (PCl_5, S_2Cl_2, $SOCl_2$ usw.) $FeCl_3$; ähnlich verhalten sich auch Eisensulfide, -carbide, $FeCl_2$, $FeBr_3$, gewisse Legierungen u. a. mehr.

Eisenoxyd (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) wird durch Chlor oder HCl mehr oder weniger vollständig (s. unten) in $FeCl_3$ übergeführt. Die Reaktion zwischen Fe_2O_3 und Cl_2 wird, wie in ähnlichen Fällen, befördert, wenn Reduktionsmittel (C, CO) zugegen sind, daher denn auch die Chlorierung des Oxydes leicht durch $COCl_2$, CCl_4, $SiCl_4$, $POCl_3$, S_2Cl_2 sind ähnliche Stoffe erfolgt.

Beim Erhitzen von $FeCl_2$ an Luft und von $FeCl_3$-Hydraten erfolgt ebenfalls Bildung von $FeCl_3$.

Einige der angeführten Bildungsweisen sind deswegen von Bedeutung, weil sie die Überführung des Eisens aus seinen Erzen in eine flüchtige Verbindung und damit die Trennung von den Nebenbestandteilen ermöglichen (vgl. Gm. Kr. Hdb. [VIII] Nr. 59B, S. 222).

Zur Darstellung von $FeCl_3$ wird (auch in der Technik) Eisen (Draht, Drehspähne) im Chlorstrom erhitzt, wobei das Produkt sublimiert (vgl. z. B. Vanino, Handb. d. präp. Chem. I [3. Aufl.], S. 633). Nach Adadurow[1138]) verstopfen sich die Röhren bei diesem Prozeß leicht durch $FeCl_2$. Anwesenheit von Kohle (es genügt ein Gehalt von 2% C im Eisen) setzt die Temperatur der $FeCl_3$-Bildung auf 400—500° herab und verhindert das Entstehen von $FeCl_2$. Die Ausbeute an reinem $FeCl_3$ beträgt dann 83—92%. Zur Reinigung ist Sublimation im Chlorstrom geeignet (Hönigschmid, Birkenbach, Zeiß[826b]), C. G. Maier[941b]), Miller[322])).

Amorphes Eisenoxyd geht nach Deville[116]) beim Erhitzen in einem raschen Chlorwasserstoffstrom in Ferrichlorid über. Gooch und Havens[358]) (vgl. auch [325])) fanden, daß die Reaktion zwischen Eisenoxyd und Chlorwasserstoff sich schon zwischen 180° und 200° unter Verflüchtigung eines großen Teiles des Eisens als Ferrichlorid vollzieht. Nur etwa 5—10 Proz. verbleiben, wahrscheinlich als Ferrochlorid, im Rückstand. Leitet man gleichzeitig mit dem Chlorwasserstoff etwas Chlorgas über das Eisenoxyd, so verflüchtigt sich das gesamte Eisen bei 180° bis 200°. Zwischen 450° und 500° verflüchtigt sich das Eisenoxyd im reinen Chlorwasserstoffstrom vollständig, das Sublimat

enthält aber $FeCl_2$. Über die Herstellung von $FeCl_3$ aus Fe_2O_3 und Chlor vgl. bei Fe_2O_3 (S. B 271).

Obwohl $FeCl_3$ neben Lösung oberhalb 66° als Bodenkörper auftritt (S. B 176), bietet doch seine Gewinnung durch Austrocknung der Lösungen oder durch Entwässerung der Hydrate Schwierigkeiten; mit dem entweichenden Wasser geht infolge Hydrolyse auch reichlich HCl fort und demnach sublimiert nur wenig $FeCl_3$ während viel Oxychlorid oder Oxyd zurückbleibt. Eine Zurückdrängung der Hydrolyse durch Entwässern im HCl-Strom dürfte wegen Bildung von $HFeCl_4$ u. dergl. nicht zum Ziele führen.

Eigenschaften.

Das sublimierte Eisenchlorid bildet metallglänzende braungraue, in Regenbogenfarben spielende Tafeln; bei langsamer Kondensation des Dampfes entstehen große, im durchfallenden Licht granatrote, im auffallenden Licht metallisch grüne Kristallblätter; hexagonal (trigonal?), a:c = 1:1,235 [182b]) [903]) opt. negativ, $\omega = 1.567$ (Larsen[792])).

Die *Bildungswärme* des Ferrichlorides und andere thermochemische Daten vgl. S. B 179.

Molekulargewicht von Ferrichlorid:

Die Dampfdichte des Ferrichloriddampfes wurde von Deville und Troost[96]) bei 444° im Mittel (Luft = 1) zu 11,39 gefunden, von V. und C. Meyer[205]) in Stickstoffatmosphäre bei 444° zu 11,14, bei 619° zu 11,01, während später Grünewald und V. Meyer[253]) bei verbesserter Temperaturmessung für 444° 10,49, für 515° 9,57 erhielten. [Für Fe_2Cl_6 berechnet sich 11,23 (Luft = 1) und 324,4 (O_2 = 32).]

Friedel und Crafts[252]) führten Dampfdichtebestimmungen in Gegenwart von überschüssigem Chlor nach der Dumasschen Methode aus:

Temperatur	321,6	325,2	356,9	357,0	442,2°
Dampfdichte	11,41	12,47	12,04	11,85	11,66, 11,30

Stirnemann[903]) bestimmte die Konzentration des gesättigten Ferrichloriddampfes zwischen 250 und 300° C und erhielt folgende Werte:

Absolute Temp. T	°C	g Fe_2Cl_6/l a	Druck in Atmosph. p	Molekulargewicht $M = \frac{a \cdot 0{,}0821\ T}{p}$
526	253	0,3391	0,0454	322,4
544	271	0,9826	0,131	335,5
558	285	2,302	0,283	329,0
568	295	3,43	0,475	337,0

Aus allen diesen Messungen ergibt sich, daß das Ferrichlorid im Dampfzustande in Doppelmolekeln auftritt. Grünewald und Meyer[253]) (vgl. auch Biltz[254])) nahmen nach den angeführten Werten schon bei etwa 440° einen geringen Zerfall in einfache Molekeln an. Da sie selbst bei 518°, Friedel und Crafts[252]) aber (in N_2) bei 440° einen beträchtlichen Zerfall $Fe_2Cl_6 \rightarrow 2\ FeCl_2 + Cl_2$ feststellten, so können diese Messungen zu quantitativen Aussagen über die Dissoziation nicht verwertet werden.

Molekulargewichtsbestimmungen aus der Gefrierpunktserniedrigung sind an Lösungen des Ferrichlorides in $POCl_3$, Nitrobenzol, Benzophenon, Benzoësäure, aus der Siedepunktserhöhung an Lösungen in Alkohol, Äther, Pyridin, Aceton und Essigester durchgeführt worden:

Gefrierpunkte von Ferrichloridlösungen.
(Ber. Mol.-Gew. für $FeCl_3$ 162,2, für Fe_2Cl_6 324,4.)
E = Molare Gefrierpunktserniedrigung.

Lösungsmittel; Autor	g $FeCl_3$ auf 100 g Lsgs.-mittel	Gefrierp.-ern.	Mol.-Gew.	Lösungsmittel; Autor	g $FeCl_3$ auf 100 g Lsgs.-mittel	Gefrierp.-ern.	Mol.-Gew.
Nitrobenzol (E = 7,07°) Kahlenberg, Lincoln[360])	1,4792	0,330	316,9	Benzophenon (E = 9,8) Timmermans [451])	0,659	0,20	289,4
	1,9661	0,575	241,7		0,818	0,28	256,5
	3,0566	1,065	203,0		1,006	0,37	238,7
	4,0097	1,501	188,9		1,056	0,44	210,7
	4,7389	1,756	190,8				
$POCl_3$ (E = 7,2) Oddo [395r])	0,531	0,575	63,7	Benzoesäure (E = 8,79) Timmermans [451])	0,593	0,26	179,9
	1,843	0,942	135,1		0,706	0,30	183,2
	2,863	1,548	127,6		1,898	0,90	165,4
					2,068	0,685	237
					2,213	0,82	211,9

Siedepunkte von Ferrichloridlösungen.
(Ber. Mol.-Gew. für $FeCl_3$ 162,2, für Fe_2Cl_6 324,4.)

Lösungsmittel	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht	Autor
Äther E = 2,11°	2,006	0,28°	151,1	Muller[306])
	2,888	0,42	145	
	6,985	0,86	171,3	
	11,467	1,21	200	
	1,53	0,190	170	Beckmann[408])
	3,76	0,436	182	
	5,43	0,620	185	
	9,31	1,160	169	
	12,70	1,530	175	
Äthylalkohol E = 1,15°	2,860	0,21	156,6	Muller[306])
	4,416	0,31	163,8	
	6,556	0,47	160,4	
	10,132	0,72	161,8	
	2,37	0,140	195	Beckmann[408])
	4,18	0,260	185	
	9,01	0,610	170	
	11,57	0,818	163	
Pyridin E = 3,007°	0,38	0,025	146,1	Werner und Schmujlow[336])
	0,79	0,175	145,2	
	1,31	0,285	146,8	
	1,68	0,361	149,1	
	2,07	0,441	150,1	
Essigester E = 2,51°	0,6057	0,511 0,470	311	Hardtmann[815])
	1,167	0,919 0,893	323	
	1,688	1,399 1,358	308	
	2,172	1,934 2,008	259	
Aceton E = 1,72°	1,228	0,15	140	Timmermans [451])
	2,118	0,25	144,8	
	2,609	0,265	168,4	
	3,125	0,50	107,2	

Zahlreiche weitere Einzelmessungen in anderen Lösungsmitteln sind nicht aufgenommen worden.

Nach diesen Messungen ist das Ferrichlorid in Alkohol, Äther, Aceton und Pyridin monomolekular gelöst (vgl. auch [451])). In Nitrobenzol, Benzophenon und Essigester sind dagegen bereits in großer Verdünnung fast nur Doppelmolekeln vorhanden. Die Abnahme des Molekulargewichtes mit steigender Konzentration in den letzten Fällen ist auf eine chemische Wechselwirkung zwischen $FeCl_3$ und Lösungsmittel zurückzuführen.

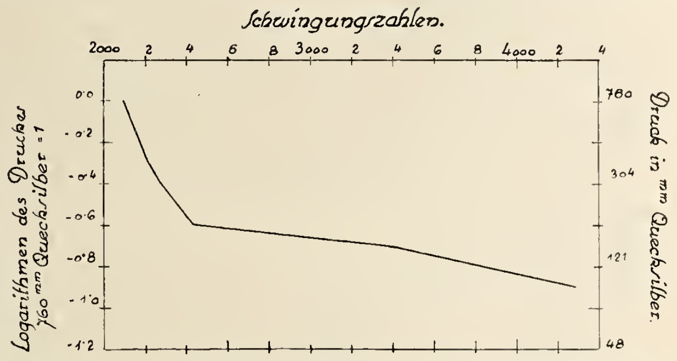


Fig. B 45. Ultraviolett-Absorption von Ferrichloriddampf bei 400° nach Hardtmann[815]).

Die vorstehenden Ergebnisse der ebullioskopischen Bestimmungen werden durch Hardtmanns[815]) Messungen der Ultraviolett-Absorption des Ferrichlorides als Dampf und in Lösungen von Alkohol, Äther und Essigester bestens bestätigt. Die Absorptionskurve des Ferrichloriddampfes bei 400° ist in Fig. B 45, die Kurven der Lösungen sind in Fig. B 46 dargestellt.

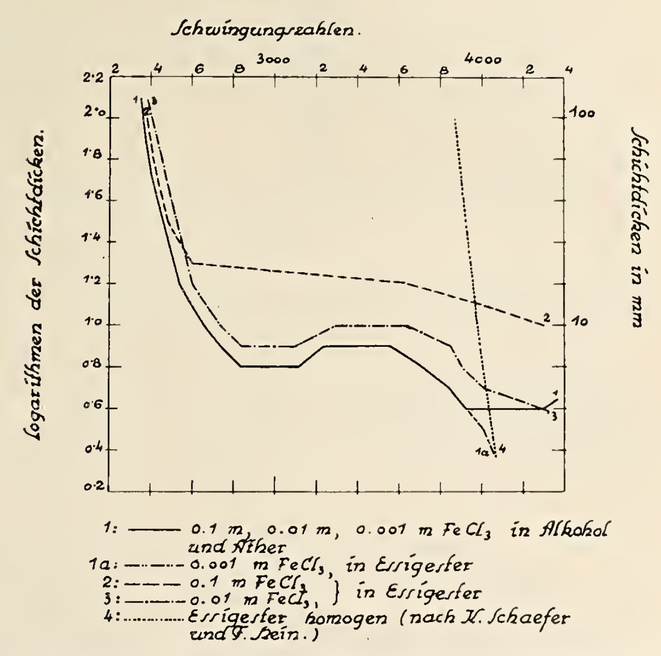


Fig. B 46. Ultraviolett-Absorption von organischen Ferrichloridlösungen nach Hardtmann[815]).

Man sieht, daß die Absorptionskurve des Ferrichloriddampfes und die der 0,1 mol. Lösung in Essigester fast den gleichen Verlauf nehmen. Offenbar entspricht die Kurve der Absorption den Doppelmolekeln Fe_2Cl_6. Die Absorptionskurve der 0,1—0,001 mol. alkoholischen und ätherischen Lösungen weicht von den vorgenannten Kurven beträchtlich ab, die Extinktion erreicht größere Beträge und es treten zwei Absorptionsbanden auf. Diese Kurven entsprechen also den $FeCl_3$-Molekeln (eventuell Alkoholaten oder Ätheraten derselben). Dafür spricht auch, daß das Beersche Gesetz für diese Lösungen genau gilt, also die Verdünnung keine Änderung in der Molekulargröße oder Zusammensetzung hervorruft. Für die Essigesterlösung gilt das Beersche Gesetz nicht. Hier gleichen sich die Absorptionskurven mit wachsender Verdünnung den Kurven in Alkohol und Äther an, also findet mit

steigender Verdünnung eine Spaltung der Doppelmolekeln in einfache Molekeln statt.

Die ***Dichte*** des sublimierten Ferrichlorides beträgt nach Grabfield[226]) 2,804 bei 10,8°, nach Biltz und Birk[861]) ist $d\ ^{25^0}/_{4^0} = 2{,}898$. Das Molekularvolumen beträgt also 56,0.

Der ***Dampfdruck*** des Ferrichlorides (fest und flüssig) wurde von Stirnemann[903]) von 253—493° mit Hilfe von Manometern aus Quarzglas oder Jenaerglas (Ladenburg-Bodenstein) bestimmt. Eine Auswahl der gefundenen Zahlen ist in der nachstehenden Tabelle eingetragen.

Dampfdruck des Ferrichlorides.

t° C	p Atm.		t° C	p Atm.	
	fest				
253	0,045		324	1,08	
255	0,0520	0,050	331	1,24	1,21
264	0,087		354	1,70	
273	0,144		370	2,04	2,16
283	0,251	0,254	392	2,83	
291	0,384		403	3,31	
299	0,603		418	3,91	
301	0,676		435	4,84	
	flüssig		460	6,24	
			480	7,77	
310	0,855		493	9,1	
316	0,955				

Die Sublimationskurve läßt sich nach diesen Zahlen durch die Formel

$$\log p = 12{,}442 - 7250 \frac{1}{T},$$

die Siede- bzw. Verdampfungskurve durch

$$\log p = 4{,}138 - 2544 \frac{1}{T}$$

darstellen. Sublimations- und Verdampfungskurve schneiden sich, wie aus Fig. B 47 ersichtlich, bei 306° und 0,815 Atm. Dies ist der Schmelzpunkt (Tripelpunkt) des Ferrichlorides (s. auch unten).

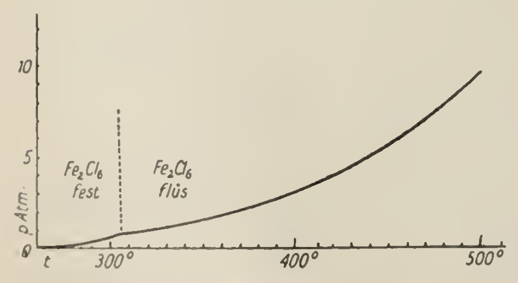


Fig. B 47. Sublimations- und Siedekurve von Ferrichlorid nach Stirnemann[903]).

Die von C. G. Maier[941b]) ausgeführten Dampfdruckmessungen stimmen mit den soeben angeführten bis ~ 270° überein; weiterhin verläuft seine Kurve aber niedriger als die Stirnemannsche und läßt auch den Schmelzpunkt nicht erkennen.

Zu abweichenden Zahlen führten von Jellinek und Rudat (vgl. bei Jellinek, Koop[1137])) nach einer modifizierten Mitführungsmethode ausgeführte Dampfdruckmessungen. In der folgenden Tabelle sind unter p die durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null ermittelten Dampfspannungen eingetragen:

t =	200	240	260	280	° C
p =	0,012	0,088	0,237	0,508	Atm

Die *Sublimationswärme* berechnet sich aus dem Dampfdruck zu 33,1 kcal/Mol. Fe_2Cl_6, die Verdampfungswärme zu 11,3 kcal. Die Differenz der beiden Zahlen, also 21,8 kcal gibt die Schmelzwärme (Stirnemann[903]). Nach Jellinek, Rudat[1137]) beträgt die Verdampfungswärme 24, 78 kcal/Mol $FeCl_3$.

Spez. Wärme = 0,145 cal (Blümcke[228]).

Der ***Schmelzpunkt*** des Ferrichlorides ist wegen des hohen Dampfdruckes schwer direkt zu bestimmen. In der Literatur finden sich folgende Angaben:

	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Carnelley und Carleton-Williams[209])	306—307°	Scarpa[598]) (Erstarrungspunkt)	302°
Friedel und Crafts[252])	301°	Hachmeister[747])	303°
Herrmann[576])	298°	Stirnemann[903]) (vgl. auch oben)	305—307°

Der ***Siedepunkt*** des Ferrichlorides liegt nach Hachmeister[747]) wahrscheinlich bei 307°, also unmittelbar über dem Schmelzpunkt. Stirnemann schließt aus der Dampfdruckkurve auf einen Siedepunkt von 317°, C. G. Maier[941b]) auf 315°.

Die *kritischen Daten* von $FeCl_3$ wurden von Baur[948]) zu $t_k = 650^0$ und $p_k = 45$ Atm. geschätzt.

Die ***magnetische Massensuszeptibilität*** des sublimierten Ferrichlorides wurde von Feytis[575]) bei 13° zu $\chi \cdot 10^6 = +90{,}17$, von Meslin[435]) zu $\chi \cdot 10^6 = +102{,}5$ bestimmt. Die Änderung von χ mit der Temperatur ist von Honda und Ishiwara[703]) ermittelt worden; ihre Zahlen sind in der folgenden Tabelle (Auszug) zusammengestellt:

t =	—174,0	—147,0	—87,8	—45,8	—3,7	+20	92,1	134,8	194,9	261,3° C.
$\chi \cdot 10^6$ =	252,0	195,5	135,0	113,0	94,5	86,2	69,4	60,9	50,4	35,6

Von den tiefsten Temperaturen bis etwa + 200° gilt das Curiesche Gesetz χT = Konst.

Vielfach ist auch χ aus Messungen an $FeCl_3$-Lösungen (nach dem Additivitätsgesetz) berechnet worden; derartige Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben.

	$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$
Jaeger und Meyer[359])	+ 73 (18°)	Liebknecht und Wills[370])	+ 83 (18°)
Townsend[326])	+ 92 (10°)	Honda und Ishiwara[703])	+ 89,0 (13,3°)
Quincke[230]) [255])	+ 91 (19°)	Belz[800])	+ 90,7 (15,4°)
Königsberger[348]) [382])	+ 92 (21°)	Falckenberg[778]) + 86 bis	+ 87,6 (18°)
	+ 88 (18°)		

Ionenemission. Ob das Ferrichlorid in der Hitze Ionen auszusenden vermag, hat Richardson[627]) geprüft; er fand bei 518° positive Ionen, deren Eigenschaften aber nur die Gegenwart von K˙ als Verunreinigung anzeigten, außerdem entstanden negative Ionen, die nicht gemessen werden konnten. Ähnliche Beobachtungen machte Goßmann[862]).

Schmidt[577]) hat Messungen über die *elektrische Leitfähigkeit* des Ferrichloriddampfes und ihre zeitlichen Änderungen ausgeführt, vgl. aber Schmidt[901e]).

Das Ferrichlorid zeigt echte *Phosphoreszenz* gegenüber Röntgenstrahlen, denn mit Röntgenstrahlen bestrahltes Ferrichlorid beeinflußt die photographische Platte (Ellinger und Landsberger[823])).

Löslichkeit: Das sublimierte Ferrichlorid ist an der Luft zerfließlich. Es löst sich demnach sehr leicht und unter starker Wärmeentwicklung (vgl. S. B 179) in Wasser. Nähere Angaben über die Löslichkeit in Wasser vgl. S. B 175. Bezüglich der Löslichkeit in nicht wäßrigen Lösungsmitteln s. S. B 168, 169.

Chemisches Verhalten.

Thermischer Zerfall: Wie bereits S. B 163 bemerkt, zersetzt sich das Ferrichlorid bei stärkerem Erhitzen in Ferrochlorid und Chlor. Nach Friedel und Crafts[252]) macht sich der Zerfall in einer Stickstoffatmosphäre bereits bei 440° bemerkbar, wogegen Grünewald und Meyer[253]) erst von etwa 500° an und mit der Temperatur schnell steigenden Zerfall fanden. Wenn man den Partialdruck des Gases sehr niedrig hält, so tritt nach Gooch und Havens[358]) schon zwischen 180 und 200° eine beträchtliche Dissoziation des Ferrichlorides ein. Der Chlordampfdruck des Ferrichlorides p_{Cl_2} ist von Jellinek und Koop[1137]) auf Grund einer Untersuchung der Reaktion $2\,FeCl_3 + H_2 \rightleftarrows 2\,FeCl_2 + 2\,HCl$ für $T_{abs} = 564$ zu $\log p_{Cl_2} = -20{,}561$ berechnet worden (vgl. auch S. B 156).

Im Sauerstoffstrom erhitzt soll das Ferrichlorid nach einer Angabe von Gay-Lussac[7]) vollständig in Eisenoxyd übergehen, indem das ganze Chlor gasförmig entweicht. Wie Hüttig und Garside[1098]) feststellten, erfolgt die Umsetzung jedoch keineswegs quantitativ. Leitet man Wasserdampf über Ferrichlorid bei Rotglut, so bildet sich ebenfalls Eisenoxyd (Hämatit): $2\,FeCl_3 + 3\,H_2O = Fe_2O_3 + 6\,HCl$ (vgl. [7]) [299])); ebenso beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur (vgl. S. B 234, 260), unter bestimmten Umständen bildet sich dabei auch FeOCl (s. S. B 194).

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entsteht aus dem Ferrichlorid zunächst Ferrochlorid, dann metallisches Eisen (Wöhler, vgl. Darst. von $FeCl_2$ S. B 25). Durch Stickoxyd soll das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert werden, welches sich mit dem NO verbindet[337]); diese Angabe ist zweifelhaft (vgl. S. B 210, 104). Beim Erhitzen mit Eisenspänen auf 200° entsteht $FeCl_2$ (Adadurow[1138])).

Zahlreiche weitere Reaktionen von $FeCl_3$ sind beschrieben, können aber im einzelnen nicht aufgeführt werden.

Das Ferrichlorid findet bei verschiedenen organischen Synthesen Anwendung, z. B. an Stelle des Aluminiumchlorides bei der Friedel-Craftschen Reaktion (vgl. Bd. III/1 S. 73, sowie z. B. [409])). Weiter ist das Eisenchlorid ein ausgezeichneter Chlor-, Brom- und Jodüberträger (vgl. [227]) [231]) [232]) [349]) [417])). Schließlich wird es bei vielen organischen Reaktionen als Katalysator verwendet.

Konstitution: Nach Hantzsch (vgl. z. B. [995])) ist das Ferrichlorid wegen seiner Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und sonstiger physikalischer Eigenschaften als Pseudosalz anzusehen, das erst beim Lösen in Wasser in ein echtes ionisierbares Salz übergeht.

Weinland[748]) meint, daß das Ferrichlorid als Ferrisalz der Hexachloroferrisäure $Fe[FeCl_6]$ aufgefaßt werden könne. Diese Auffassung widerspricht aber den Ergebnissen der Messung der Ultraviolettabsorption, denn das Ferrichlorid zeigt in Lösung ganz andere Absorptionskurven als die Chloroferriate (s. S. B 196).

Lösungen und Verbindungen des Ferrichlorides mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln.

Die auf ihr Verhalten gegen $FeCl_3$ untersuchten Flüssigkeiten sind nachstehend in zwei Gruppen eingeteilt, und zwar a) in anorganische und b) in organische Flüssigkeiten.

a) Anorganische Flüssigkeiten.

Löslichkeit: $FeCl_3$ löst sich in $HgCl_2$ (geschmolzen)[540a]), HCN (flüssig)[397]), PBr_3, $POCl_3$, $AsCl_3$, SO_2Cl_2[381a]), SO_2 (flüssig)[368a]), $SeOCl_2$[827]) leicht zu gelb bis

braun gefärbten Flüssigkeiten. Die Löslichkeit des Ferrichlorides in $AsBr_3$ ist gering[407a]), und in PCl_3, CS_2 und $SnCl_4$ ist das Salz praktisch unlöslich[360]).

Quantitativ ist bisher nur die Löslichkeit in Selenoxychlorid gemessen worden. Nach Wise[827]) enthalten 100 g der bei 25° gesättigten Lösung 23,40 g $FeCl_3$. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. Es besteht große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen. Das Gleichgewicht stellt sich erst nach mehrtägigem Schütteln ein.

Die Gefrierpunkte des $FeCl_3$ in $AsBr_3$ wurden von Walden[407a]) bestimmt: 0,129 Proz. $FeCl_3$ erniedrigen den Gefrierpunkt des $AsBr_3$ (31°) um 0,170°. Dies würde einem Molekulargewicht des Ferrichlorides von 143,4 entsprechen, während sich für $FeCl_3$ 162,2 berechnet. Bei der Auflösung muß also eine Vermehrung der wirksamen Molekeln eintreten. Da eine Dissoziation des Ferrichlorides etwa nach $FeCl_3 \rightarrow FeCl_2^{\cdot} + Cl'$ wegen der geringen Leitfähigkeit der Lösung (s. unten) nicht in Betracht kommt, ist die einfachste Erklärung eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel unter Bildung neuer Komponenten, deren Natur allerdings nicht festgestellt ist.

Messungen der molaren elektrischen Leitfähigkeit für Lösungen des Ferrichlorides in HCN, $AsBr_3$, SO_2Cl_2 und $SeOCl_2$ sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Molare Leitfähigkeit μ von Ferrichlorid in nicht wässerigen anorganischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	t° C	v = Liter/Mol $\mu = \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$						
Cyanwasserstoff, HCN [397]) (Leitf. 1.10^{-5})	0°	v = μ =	4,2 111,7	22,9 152,4	431,1 213,7	1042,0 259,9		
Arsentribromid, $AsBr_3$ [407a]) (Leitf. = $1,5 \cdot 10^{-6}$)	33°	v = μ =	100 1,33					
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 [381a]) (Leitf. $\geqq 3.10^{-8}$)	25°	v = μ =	125 1,74	250 2,31	375 3,01			
Selenoxychlorid $SeOCl_2$ [907]) (Leitf. = 2.10^{-5})	25°	v = μ =	1,6 3,6	6,3 5,4	25,2 7,2	100,7 10,1	402,9 13,1	805,9 11,4

Die hohe Leitfähigkeit in flüssigem Cyanwasserstoff hängt teils mit der sehr hohen Dielektrizitätskonstante dieses Lösungsmittels zusammen, teils mit nicht näher bekannten spezifischen Wechselwirkungen zwischen Salz und Lösungsmittel (vgl. hierüber Fredenhagen u. Dahmlos[1087])). In Selenoxychlorid sind andere Salze relativ gute Stromleiter. Julien[907]) sucht die geringe Leitfähigkeit des Ferrichlorides in diesem Lösungsmittel mit der Bildung des Doppelsalzes $FeCl_3 \cdot 2\,SeOCl_2$ zu erklären (s. unten).

Die Lösung des Ferrichlorides in geschmolzenem Mercurichlorid leitet den elektrischen Strom nicht[540a]).

Über die Vorgänge bei der Elektrolyse der Ferrichloridlösung in $POCl_3$ vgl. [906]).

Verbindungen des Ferrichlorides mit $POCl_3$ und $SeOCl_2$ kristallisieren beim Eindunsten der Lösung des Ferrichlorides in den betreffenden Lösungsmitteln aus (vgl. S. B 212).

b) Organische Flüssigkeiten.

Löslichkeit: Das Ferrichlorid ist in sehr vielen organischen Flüssigkeiten leicht löslich. Unter den 60—70 von Kahlenberg und Lincoln[360]) unter-

suchten Stoffen finden sich nur zwei, nämlich Xylidin und Piperidin, in denen es sich nicht löst.

Quantitative Bestimmungen sind selten. Löslichkeit des Ferrichlorides in Aceton: 100 g der bei 18° gesättigten Lösung enthalten nach Naumann[416]) 38,6 g $FeCl_3$, nach Schulz[395d]) jedoch 62,9 g $FeCl_3$. Das spez. Gew. der gesättigten Lösung $D^{18}/_{4}{}^{0} = 1{,}160$[416]). — Löslichkeit in Methylalkohol[1083f]): g $FeCl_3$/gCH_3OH = 1,31 (0°); 1,43 (15°); 1,61 (30°). — Löslichkeit in Äthylalkohol s. S. B 172 bei Ferrichlorid-Alkoholat.

Die *Gefrier- und Siedepunkte* der Lösungen des Ferrichlorides in einzelnen organischen Lösungsmitteln sind S. B 164 angegeben.

Das *Absorptionsspektrum* von Lösungen des Ferrichlorides in Alkohol wurde von Hiebendaal[180b]), sowie von Russell und Orsman[270c]) aufgenommen. Nach dem ersten treten 3 Bänder bei 680, 620, 595 mμ auf. Volle Absorption findet von etwa 555 mμ an statt. Russell und Orsman fanden Absorption bis 718, dann bei 710—680, 662—652, 631—620, 604—592, 550—520, 512—496 und von 484 mμ an. Absorptionsmessungen im Ultraviolett an Lösungen des $FeCl_3$ in einigen organischen Flüssigkeiten vgl. S. B 165.

Sehr häufig ist die *elektrische Leitfähigkeit* organischer Ferrichloridlösungen gemessen worden. Eine Auswahl dieser Bestimmungen ist in der folgenden Tabelle (S. B 171) zusammengestellt.

Die Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung in einzelnen Lösungen ist auf solvolytische Spaltung oder chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen.

Weitere Messungen der Leitfähigkeit der Lösung des Ferrichlorides in Äthylalkohol siehe [244], [296]). Ferner liegen Messungen vor an Lösungen in Allylalkohol, Paraldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol, Chloressigsäureäthylester, Cyanessigsäureäthylester, Äthyloxalat, Acetessigsäureäthylester, Amylnitrit, o- und m-Nitrotoluol, Methylpropylketon, Acetophenon[360]), Äthyläther[296]), Amylamin, Methyl-, Äthyl-, Amylrhodanid, Äthylsenföl[410]).

Die Lösungen des Ferrichlorides in Kohlenwasserstoffen (Heptan, Amylen, Benzol, Toluol usw.) und deren Halogenderivaten (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenjodid, Monobrombenzol, Benzalchlorid usw.) leiten den Strom nicht; die Lösungen in Anilin, Toluidin leiten ihn schlecht[360]).

Bei der Elektrolyse einer verdünnten Lösung von Ferrichlorid in Aceton wird nach Archibald und Piguet[735b]) kohlenstofffreies Eisen abgeschieden; aus Lösungen in Formamid wird keine nennenswerte Metallabscheidung erzielt[559a]).

Die *magnetische Suszeptibilität* von $FeCl_3$ in organischen Lösungsmitteln ist von Quartaroli[701]) untersucht worden.

Chemische Reaktionen: In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Ferrichlorid, wie aus der geringen Leitfähigkeit geschlossen werden kann, nur zu einem sehr geringfügigen Betrage in Ionen gespalten. Demnach ist zu erwarten, daß die typischen Ferrireaktionen in diesen Lösungen ausbleiben oder wenigstens abgeändert werden. Bisher liegen hierüber jedoch nur spärliche Beobachtungen vor. Nach Schroeder[450a]) wird aus der Pyridinlösung des Ferrichlorides durch Ammoniak ein rotbrauner Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen viel NH_4Cl und NH_3 abgibt. H_2S wirkt auf die Lösung auch nach stundenlangem Einleiten nicht ein. Die Rhodanreaktion mit KCNS tritt jedoch normal ein. Nach Curtis und Burns[735c]) scheidet die Lösung von $FeCl_3$ in Isoamylalkohol allmählich einen rostroten Niederschlag ab. NH_3 gibt einen rotbraunen, H_2S einen dunkelbraunen Niederschlag. Mit SeO_2 tritt Fällung von rotem Se ein.

Molare Leitfähigkeit des Ferrichlorides in organischen Lösungsmitteln, größtenteils nach Kahlenberg und Lincoln[360]).

(Die angeführten Leitfähigkeiten entsprechen bei konstanter Temperatur den Verdünnungen von Spalte 3, oder bei konstanter Verdünnung den Temperaturen von Spalte 2.)

Lösungsmittel	Temperatur	Verdünnung Liter/Mol	Molare Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
Methylalkohol (Leitf. = 5,7 · 10⁻⁶)	25°	3,2 → 25,6 → 205,0 → 819,8 → 1640	22,2 → 43,6 → 77,4 → 118,4 → 156,8
Äthylalkohol (Leitf. 7,7 · 10⁻⁹)	25°	2,9 → 11,6 → 46,3 → 195,1 → 390,2	10,6 → 14,6 → 16,5 → 20,6 → 22,6
Benzylalkohol (Leitf. = 1,76 · 10⁻⁶)	25°	88,1 → 895,2	2,8 → 6,7
	25 → 54 → 100°	88,1	2,8 → 5,4 → 7,7
Benzaldehyd (Leitf. = 4,5 · 10⁻⁷)	0° [452])	25 → 100 → 400	7,8 → 8,9 → 7,6
	25°	25,6 → 117,9 → 237,1	15,3 → 13,9 → 11,2
	25 → 52 → 90 → 102 → 125°	25,6	15,3 → 21,9 → 26,4 → 24,1 → 24,0
Äthylacetat (Leitf. = 4,5 · 10⁻⁷)	25°	16,9 → 67,5	0,93 → 1,33
Äthylbenzoat (Leitf. = 1,8 · 10⁻⁷)	25°	29,5 → 517,2	1,65 → 2,04
	25 → 75 → 100°	29,5	1,65 → 0,87 → 0,51
Nitrobenzol (Leitf. < 3,5 · 10⁻⁷)	25°	2,8 → 22,7 → 181,5 → 1451,9 → 2904	4,0 → 14,6 → 20,1 → 22,2 → 21,8
	25 → 75 → 125 → 150°	7,2	5,5 → 10,5 → 17,0 → 18,0
Aceton (Leitf. = 5,4 · 10⁻⁶)	25°	14,7 → 58,6 → 234,4 → 938 → 1875	55,1 → 68,9 → 75,3 → 89,3 → 97,3
Pyridin (Leitf. = 7,5 · 10⁻⁷	25°	6,1 → 24,6 → 95,4	8,5 → 7,3 → 6,8
	25°	45,5 → 93,7 → 159,6	6,7 → 6,5 → 5,9
	25 → 65 → 110°	6,1	8,5 → 19,4 → 27,3

Solvolyse: In den organischen Lösungen vollzieht sich häufig eine Wechselwirkung zwischen dem gelösten $FeCl_3$ und dem Lösungsmittel, die der in wäßrigen Lösungen stattfindenden Hydrolyse an die Seite zu setzen ist. Es wurde bereits erwähnt, daß die mitunter beobachtete abnorme Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung wahrscheinlich auf Solvolyse zurückzuführen ist. Die Solvolyse tritt ebenso wie die Hydrolyse als Zeitreaktion in Erscheinung. (Über zeitliche Hydrolyse vgl. S. B 187.) Dies äußert sich z. B. in den Änderungen der Farbe, sowie einzelner physikalischer Konstanten mit der Zeit. So sind die frischhergestellten Lösungen des Ferrichlorides in Pyridin[450a]) und in Formamid[684]) hellgelb gefärbt. Beim Stehen werden sie immer dunkler und schließlich tiefrotbraun.

Die Gefrierpunktserniedrigung Δ einer Lösung von 0,234 g $FeCl_3$ in 100 g Formamid weist nach Kornfeld[684]) folgenden zeitlichen Gang auf, wenn man die Lösung bei Zimmertemperatur aufbewahrt:

Zeit in Stdn.:	0	21,4	86,7	159,0	278,5
Δ	0,116	0,147	0,218	0,293	0,420°

Die Zahl der wirksamen Molekeln nimmt also mit der Zeit sehr zu.

Über die Änderungen der Leitfähigkeit der Lösung in Methylalkohol mit der Zeit vgl. Lindsay und Jones[396]).

Verhalten der organischen Lösungen am Licht: Unter der Einwirkung des Lichtes tritt in vielen organischen Ferrichloridlösungen eine Reduktion des Ferrichlorides zu Ferrochlorid ein (vgl. S. B 150). Die Lösungsmittel werden dementsprechend oxydiert oder chloriert. Aus dem Äthyläther im Licht wird z. B. Di- oder Trichloräthyläther[448, 777a]); aus Methyl- und Äthylalkohol entstehen zunächst die entsprechenden Aldehyde, die weiter in Chloralkyle übergehen[448]) usw.

Verbindungen von Ferrichlorid mit Alkohol und Äther.

Ferrichlorid-Alkoholat: Die konzentrierte Lösung des Ferrichlorides in 96 proz. Alkohol bleibt bei —7,5° flüssig, erstarrt aber beim Umrühren mit einem Glasstab augenblicklich zu einer gelben Kristallmasse; wobei die Temperatur auf + 19° ansteigt[41]). Die Zusammensetzung des Alkoholates ist nach Lloyd, Brown, Bonnell, Jones[1083f]) $FeCl_3 \cdot 2\,C_2H_5OH$; es schmilzt unzersetzt bei 50°. Für die Löslichkeit sind die folgenden Werte angegeben

t =	0	15	30	40	50	Bodenkörper
g $FeCl_3$/1 g C_2H_5OH =	1,36	1,41	1,49	1,55	1,76	$FeCl_3 \cdot 2\,C_2H_5OH$.

Ferrichlorid-Ätherat, $FeCl_3 \cdot C_4H_{10}O$, wird aus der ätherischen Lösung des Ferrichlorides als dunkelrote zerfließliche Masse erhalten. Durch Wasser und Alkohol wird die Verbindung sofort in die Komponenten zerlegt. Bei 100° zersetzt sie sich unter Bildung von Äthylchlorid[723]).

Chloroferrisäuren in organischen Lösungsmitteln: Die Lösungen des Ferrichlorides in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther, Alkohol und Essigester besitzen eine charakteristische Absorptionskurve im Ultraviolett, die auf das Vorhandensein einer Chloroferrisäure von der Zusammensetzung H_3FeCl_6 schließen läßt (vgl. S. B 197). Diese Säure konnte aber bisher weder im freien Zustande noch in Form von Derivaten gewonnen werden. Dagegen stellte Hardtmann[815]) Ätherate chlorärmerer Chloroferrisäuren durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung von $FeCl_3$ her. Es scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, das in einer Kältemischung zu einer glasigen Masse erstarrt, die sich beim Wiedererwärmen auf etwa —15 bis —5° in Kristalle

umwandelt. Die Kristalle sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und geben leicht Äther und Chlorwasserstoff ab. Je nach der Dauer des Einleitens von Chlorwasserstoff erhält man die Verbindung $HFeCl_4 \cdot 4\, C_4H_{10}O$ oder $HFeCl_4 \cdot 2\, C_4H_{10}O$.

Bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoffgas löst sich der anfangs ausgeschiedene Komplex mit intensiv gelber Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt wasserfreier Äther die Verbindung $H_2FeCl_5 \cdot 4\, C_4H_{10}O$.

Die beiden ersten Salze sind grüngelb gefärbt, das letzte ist reingelb. In Äther sind die Verbindungen unlöslich, durch Wasser, Alkohol und Essigester werden sie zersetzt.

Über die Verteilung von Ferrichlorid zwischen wäßriger Salzsäure und chlorwasserstoffhaltigem Äther vgl. S. B 197.

Hydrate des Ferrichlorides.

Man erhält diese Verbindungen aus den wäßerigen Lösungen, deren Darstellung S. B 178 beschrieben ist.

Nach der systematischen Untersuchung von Roozeboom[284]) über das System $FeCl_3$—H_2O existieren vier Hydrate des Ferrichlorides. Zwei von ihnen sind schon lange bekannt, die beiden anderen hat Roozeboom entdeckt. Es werden zunächst Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Hydrate beschrieben und dann ihre Gleichgewichte mit Lösungen (S. B 175). Bildungs- und Lösungswärmen vgl. S. B 179.

6-Hydrat, $FeCl_3 . 6\, H_2O$, ist das wichtigste Hydrat des Eisenchlorides. Es ist jene Form, in der das kristallisierte Ferrichlorid in den Handel kommt. Seine richtige Zusammensetzung wurde von Mohr[37]) und Fritzsche[38]) erkannt.

Das Hydrat kristallisiert aus der Lösung, zu der das wasserfreie Ferrichlorid an der Luft zerfließt oder aus einer nicht zu konzentrierten Lösung des Ferrichlorides bis etwa 35° (s. Fig. B 48, S. 176). Eine Lösung von 100 Teilen subl. Ferrichlorid in 63,25 Teilen Wasser erstarrt bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit vollständig zu dem 6-Hydrat[162]). Nach Engel[243]) erhält man das Hydrat in reinem Zustande, wenn man die Handelsware mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, wobei sie zerfließt. Man gießt von einem Bodensatz (wahrscheinlich basisches Chlorid) ab und läßt die Flüssigkeit unter einer Glocke neben Ätzkali stehen. Alsbald kristallisiert das Salz aus.

Über die technische Darstellung des 6-Hydrates vgl. Chemnitius[945]).

Das 6-Hydrat kristallisiert monoklin und bildet zu Beginn der Kristallisation meist blaßorangegelbe, halbkugelige Warzen[284]). Aus der bei 20° gesättigten Lösung des Hydrates kann man nach Weimarn[578]) das 6-Hydrat bei sehr schneller Abkühlung in Form eines anfangs durchsichtigen Glases erhalten.

Das Hydrat ist an der Luft langsam zerfließlich. Schmelzpunkt nach Ordway[140]): 35,5°; nach Roozeboom[284]): 37°. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist nicht sehr genau möglich, da das Schmelzen sehr langsam vor sich geht. Über Löslichkeit des Hydrates in Wasser und Existenzgebiet vgl. S. B 175. Über den Einfluß des gelösten $FeCl_3 \cdot 6\, H_2O$ auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers vgl. Brann[746c].

Praktisch verwendet wird $FeCl_3 \cdot 6\, H_2O$ als Chlorierungsmittel für Cu- und Ag-Erze, zur Oxydation in der Farbenindustrie, als Beize in der Textilindustrie, zur Abwasserreinigung sowie in der Heilkunde. Über die Verwendung als Flockungsmittel in der Wasserreinigung vgl. u. a. Enslow[1128]).

3,5-Hydrat, $FeCl_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$, wurde von Roozeboom[284]) durch Zusammenschmelzen von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und $FeCl_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$ in entsprechenden Mengenverhältnissen und wiederholtes Kristallisierenlassen dargestellt.

Die Kristallisationsfähigkeit des Hydrates ist größer als die des 6-Hydrates. Die monoklinen Kristalle sind immer deutlich ausgebildet und meist zu Aggregaten vereinigt. Farbe braungelb, mit äußerst starkem Dichroismus (blaugelb), wodurch sie im polarisierten Lichte sehr leicht von dem 6-Hydrat unterschieden werden. An der Luft ist das 3,5-Hydrat langsam — aber schneller als 6-Hydrat — zerfließlich, wobei das letzte auskristallisiert. Der Schmelzpunkt ist 32,5°, er liegt also auffallenderweise niedriger als der des 6-Hydrates. Löslichkeit und Existenzgebiet s. S. B 175.

2,5-Hydrat, $FeCl_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$, wurde von Wittstein[54]) und Ordway[140]) als 3-Hydrat angesehen; offenbar waren unreine Kristalle analysiert worden. Die richtige Zusammensetzung ist von Gobley[55]), Fritzsche[38]) und insbesondere von Roozeboom[284]) festgestellt worden.

Das Salz besitzt von allen Hydraten die größte Kristallisationsfähigkeit. Aus der etwa bis zum Entweichen der Hälfte des Wassers eingedampften Schmelze des 6-Hydrates kristallisiert es in großen Kristallen, die durch Schmelzen und Wiederkristallisierenlassen leicht gereinigt werden können. Nach Sabatier[215]) und Engel[243]) erhält man das Salz in besonders reinem Zustande, indem man die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung des 6-Hydrates (s. oben) bei nahezu 100° eindampft. Nach einigen Stunden fallen aus der noch immer stark salzsäurehaltigen Flüssigkeit beim Abkühlen prächtige Kristalle des 2,5-Hydrates aus. Läßt man das 6-Hydrat unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure stehen, so zerfließt es zu einer dicken Flüssigkeit, die allmählich zu dem 2,5-Hydrat erstarrt (vgl. [38]) [54]) [55])).

Das 2,5-Hydrat kristallisiert im rhombischen System. Kleine Kristalle zeigen eine rotbraune Farbe, größere erscheinen fast schwarz. Unter dem Polarisationsmikroskop ist ein deutlicher Dichroismus von gelb zu braungelb zu beobachten. Es schmilzt nach Roozeboom bei 56°; die von älteren Autoren gefundenen niedrigeren Schmelzpunkte sind falsch. An der Luft zieht das Salz sehr begierig und unter Wärmeentwicklung Wasser an. Über konzentrierter Schwefelsäure gibt es selbst nach Wochen kein Wasser ab. Man kann demnach durch Wasserentziehung bei gewöhnlicher Temperatur weder das folgende Hydrat noch das wasserfreie Ferrichlorid herstellen. Löslichkeit und Existenzgebiet s. S. B 175.

2-Hydrat, $FeCl_3 \cdot 2\,H_2O$, wurde von Roozeboom durch Zusammenschmelzen des 2,5-Hydrates mit der entsprechenden Menge wasserfreien Eisenchlorides und wiederholte Kristallisation gewonnen (vgl. auch Roozeboom und Schreinemakers[307])). Die Kristalle gehören dem rhombischen System an, sie zeigen im polarisierten Lichte einen Pleochroismus von gelb bis braun. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 73,5°. Löslichkeit in Wasser und Existenzgebiet vgl. unten.

Konstitution der Ferrichloridhydrate: Aus der Übereinstimmung der Farbe von 6-Hydrat mit der der Fe^{III}-Sb- oder Fe^{III}-Pt-chloride (S. B 212) schließt Weinland[748]), daß auch jenes ein chlorhaltiges Kation besitzt und demnach als $\left[Fe\begin{smallmatrix}(H_2O)_5\\ Cl\end{smallmatrix}\right]Cl_2 \cdot H_2O$ oder $\left[Fe\begin{smallmatrix}(H_2O)_4\\ Cl_2\end{smallmatrix}\right]Cl \cdot 2\,H_2O$ zu betrachten wäre. Ähnliche Konstitutionsformeln besitzen die Chromchloridhydrate (vgl. Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte, S. 87). Über die Konstitution der wasserärmeren Hydrate des Ferrichlorides läßt sich vorläufig keine zuverlässige Aussage machen.

Über Ferrichlorid-Alkoholat und -Ätherat vgl. S. B 172.

Lösungsgleichgewichte von Ferrichlorid und seinen Hydraten.

Die verwickelten Gleichgewichte in dem System $FeCl_3$-H_2O wurden in einer klassischen Untersuchung von Bakhuis Roozeboom[284]) durch Löslichkeitsbestimmungen aufgeklärt. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung sind in den folgenden Tabellen verzeichnet und in Fig. B 48 graphisch dargestellt.

Die Überschrift der Tabellen gibt die Bodenkörper der verschiedenen Löslichkeitslinien an, die neben den Zahlen befindlichen Buchstaben beziehen sich auf die charakteristischen Punkte in Fig. B 48.

Zusammensetzung der gesättigten Ferrichloridlösungen.

n = Mole $FeCl_3$ auf 100 Mole H_2O; a = g $FeCl_3$ in 100 g-Lösung.

Eis			$FeCl_3 \cdot 3{,}5\, H_2O$		
t° C	n	a	t° C	n	a
0	0	0 A	20	22,70	67,15 O
— 10	2,00	15,26	27,4	24,30	68,63 D
— 20,5	3,28	22,80	32	27,10	70,93
— 27,5	3,80	25,49	32,5	28,58	72,02 E
— 40	4,74	29,91	30	30,24	73,14 F
— 55	5,50	33,12 B	25	31,08	73,67 P

$FeCl_3 \cdot 6\, H_2O$			$FeCl_3 \cdot 2{,}5\, H_2O$		
t° C	n	a	t° C	n	a
— 55	5,50	33,12 B	12	25,74	69,86 M
— 41	5,62	33,60	20	27,90	71,53
— 27	5,96	34,92	27	28,70	72,10
0	8,26	42,65	30	30,24	73,14 F
10	9,08	44,98	35	31,28	73,80
20	10,20	47,87	50	35,00	75,91
30	11,86	51,64	55	38,30	77,52
35	13,56	54,97	56	40,00	78,27 G
36,5	15,86	58,81	55	40,64	78,54 H
37	16,66	60,00 C			
36	18,58	63,13			
33	20,90	65,30			
30	22,40	66,86			
27,4	24,30	68,63 D			
20	25,66	69,82			
10	26,40	70,39			
8	27,40	71,16 N			

$FeCl_3 \cdot 2\, H_2O$			$FeCl_3$		
t° C	n	a	t° C	n	a
50	39,98	78,26 R	66	58,40	84,07 K
55	40,64	78,54 H	70	58,84	84,12
60	41,40	78,85	75	57,84	83,89
69	43,06	79,50	80	58,40	84,07
72,5	46,70	80,79	100	59,50	84,27 L
73,5	50,00	81,82 I			
72,5	52,30	82,48			
70	55,80	83,40			
66	58,40	84,07 K			

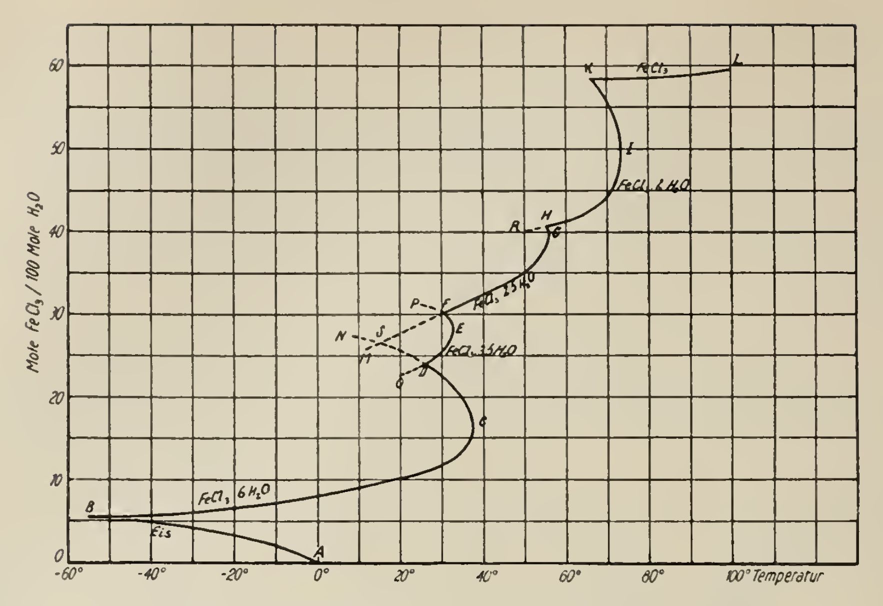


Fig. B 48. System $FeCl_3-H_2O$ nach Roozeboom[284]).

Das Löslichkeitsdiagramm erhält seine Eigenart dadurch, daß die Hydrate von $FeCl_3$ sämtlich einen „kongruenten" Schmelzpunkt besitzen, bei dem Zusammensetzung von Hydrat und Schmelze übereinstimmen. Es sollen zuerst nur die stabilen Zweige des Diagrammes — ausgezogene Linien — besprochen werden.

A B entspricht dem Gleichgewicht zwischen Eis und Ferrichloridlösungen, es ist also die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch steigende Zusätze von $FeCl_3$. Der kryohydratische Punkt B (—55°) ließ sich experimentell wegen langsamer Einstellung der Gleichgewichte bei niederen Temperaturen nicht bestimmen, sondern wurde graphisch durch Verlängerung der Eiskurve und der Löslichkeitskurve des 6-Hydrates ermittelt. Diese wird dargestellt durch B C. Man sieht, daß die Löslichkeit der Verbindung mit der Temperatur zunimmt, bis bei C (37°) kongruentes Schmelzen eintritt. Wird der Schmelze in C $FeCl_3$ zugesetzt oder Wasser entzogen, so setzt sich die Löslichkeitslinie des 6-Hydrates über C hinaus bis D „rückläufig" fort und D (27,4°) ist ein invarianter Punkt, in dem neben 6-Hydrat auch 3,5-Hydrat als Bodenkörper auftritt. Die Löslichkeitslinie des 3,5-Hydrates erstreckt sich von D zunächst bis E, dem Schmelzpunkt (32,5°) und von dort bei Zusatz von $FeCl_3$ oder bei Wasserentziehung wieder rückläufig bis F (30°), wo als neuer Bodenkörper 2,5-Hydrat, auftritt; bei der geringen Ausdehnung des Existenzgebietes von 3,5-Hydrat ist anzunehmen, daß diese Verbindung ohne die systematische Untersuchung von Bakhuis Roozeboom kaum aufgefunden worden wäre. Bei dem invarianten Punkt F beginnt die Löslichkeitslinie des 2,5-Hydrates, die über den Schmelzpunkt G (56°) bis H (55°) verläuft. Hier tritt als neuer Bodenkörper 2-Hydrat auf, dessen Löslichkeitslinie durch H I K dargestellt wird. I ist der Schmelzpunkt (73,5°) und K (66°) der invariante Punkt, in dem die Löslichkeitslinie des Anhydrids beginnt, die sich bis L erstreckt. Man sieht, daß die Löslichkeit des Anhydrids mit der Temperatur nur wenig ansteigt.

Dies Löslichkeitsdiagramm kann — wie in allen ähnlichen Fällen — auch als Schmelzdiagramm des Systems $FeCl_3—H_2O$ betrachtet werden. Unter

diesem Gesichtspunkt ist A B die Erstarrungslinie von Wasser bei steigendem $FeCl_3$-Gehalt der „Schmelze". B C D, D E F, F G H und H I K sind die Erstarrungslinien, auf denen sich bei Abkühlung der flüssigen Gemische verschiedener Zusammensetzung die Hydrate mit 6 H_2O, 3,5 H_2O, 2,5 H_2O und 2 H_2O abscheiden; C, E, G, I sind die Schmelzpunkte der Hydrate, während B, D, F, H und K die eutektischen Punkte sind, in denen zwei feste Stoffe gleichzeitig kristallisieren. Diese Betrachtungsweise liefert eine anschauliche Aufklärung für die zweiten, vom Schmelzpunkt der Hydrate ausgehenden „rückläufigen" Zweige der Löslichkeitskurven, auf denen bei Abnahme der Temperatur Zunahme des $FeCl_3$-Gehaltes stattfindet. Sie kommen dadurch zustande, daß der Schmelzpunkt der Hydrate sowohl bei Zusatz von H_2O wie von $FeCl_3$ zur Schmelze erniedrigt wird, so daß bei derselben Temperatur mit ein und demselben Bodenkörper zwei Lösungen verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht sein können.

Besonders eigenartige Verhältnisse liegen im Temperaturgebiet zwischen 30⁰ und 32⁰ vor, wo bei derselben Temperatur fünf verschiedene stabile gesättigte Lösungen auftreten können, die drei verschiedenen Hydraten entsprechen. Würde man also z. B. in den angegebenen Temperaturgrenzen eine Ferrichloridlösung eindampfen, so müßte sie, falls keine Übersättigung eintritt, zuerst zu festem 6-Hydrat eintrocknen. Dies würde bei weiterem Wasserentzug teilweise zerfließen, dann wieder zu 3,5-Hydrat erstarren. nochmals flüssig werden, und schließlich zu 2,5-Hydrat eintrocknen.

Die gestrichelten Kurventeile der Fig. B 48, also D O, D N, F M, F P, H R, entsprechen labilen Zuständen, also übersättigten Lösungen oder unterkühlten Schmelzen. Sie konnten zum Teil experimentell verfolgt werden. Da das 3,5-Hydrat besonders schwierig auftritt, ließen sich die instabilen Löslichkeitslinien des 6- und des 2,5-Hydrates D N und F M bis zum Schnittpunkt der beiden Kurven S (etwa 15⁰) verfolgen, wo demnach ein invarianter (eutektischer) Punkt mit zwei instabilen Bodenkörpern vorliegt. Schon Fritzsche[38]) beobachtete, daß beim Zusammenschütteln der Kristalle von 6- und 2,5-Hydrat eine dicke braune Flüssigkeit entsteht, die bei etwa 15⁰ erstarrt. Wird der Lösung innerhalb des labilen Gebietes festes 3,5-Hydrat zugefügt, so muß sie natürlich schon oberhalb 15⁰ zu diesem oder zu einem Gemenge von 6- und 3,5-Hydrat erstarren.

Roozeboom hat im Anschluß an die Löslichkeitsbestimmungen der Hydrate auch die *Dampfdrucke* über ihren Lösungen bei 15—16⁰ bestimmt.

Dampfdrucke bei 15⁰.

System	mm Hg
Lösung gesättigt mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ im Gebiete CB (Fig. B 48)	6,0
„ „ „ $FeCl_3 \cdot 3{,}5\ H_2O$ im Gebiete ED	2,3
Feste Mischung beider Hydrate	1,8
Lösung gesättigt mit $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ im Gebiete CD	1,4
„ „ „ $FeCl_3 \cdot 2{,}5\ H_2O$ im Gebiete GF	1,3

Diese Dampfdrucke entsprechen ganz dem Bild, das die Löslichkeitskurven ergeben haben. Beim Verdunsten der Lösung des 6-Hydrates kristallisiert zunächst dieses Hydrat aus; es verflüssigt sich meist wieder, indem die zweite gesättigte Lösung des Hydrates mit dem Dampfdruck 1,4 mm entsteht. Unter günstigen Umständen geht diese Lösung in das Gemisch von 6- und 3,5-Hydrat unter Steige-

rung des Dampfdruckes auf 2,3 mm über. Statt dessen kann sich auch das 6-Hydrat vollkommen verflüssigen und aus der Lösung direkt das 2,5-Hydrat ausfallen, in Übereinstimmung mit dem Umstande, daß die zweite gesättigte Lösung des 6-Hydrates bei 15° fast den Gehalt besitzt, wie die erste gesättigte Lösung des 2,5-Hydrates (s. Kurven ND und FM). Der Dampfdruck der letzteren Lösung ist ja auch nur um 0,1 mm niedriger als der der ersten.

Lescoeur[308]) bestimmte die Wasserdampftension bei allmählicher Entwässerung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ bei 20°:

Zusammensetzung	Tension in mm Hg
$FeCl_3$ + 6,55 H_2O, feuchtes Salz	6,5
„ + 6,18 „ , trockenes Salz	5,6
„ + 6 „	2,8
„ + 5,95 „	2,2
„ + 4,23 „ , die Masse wird flüssig und es scheiden sich gelbe und rote Kristalle ab	2,0
„ + 3,73 „ , die Masse wird wieder flüssig, es verbleiben nur rote Kristalle	1,2
„ + 2,62 „ , ganz fest	1,2

Das Bild ist also nahezu dasselbe wie es von Roozeboom gefunden wurde. Ähnliche Bestimmungen hat Sabatier (vgl. [309])) schon früher durchgeführt.

Wässerige Lösungen des Ferrichlorides.

Darstellung.

Eine wäßrige Lösung des Ferrichlorides kann man, abgesehen von der Auflösung des festen $FeCl_3$ oder der Hydrate in Wasser auch durch Oxydieren einer salzsauren Ferrochloridlösung mit Salpetersäure oder Chlor erhalten, ferner durch direkte Auflösung von metallischem Eisen in Königswasser, durch Lösen von Eisenoxyd in Salzsäure u. dgl.

Bei der Oxydation der aus Eisen und HCl bereiteten $FeCl_2$-Lösung mit Chlor wird das Gas in der Wärme bis zum Verschwinden der $Fe^{\cdot\cdot}$-Reaktion eingeleitet und der Überschuß verjagt. — Bei der Oxydation mit HNO_3 wird auf 1 $FeCl_2$ 1 Mol HCl zugesetzt und dann die nach $3\,FeCl_2 + 3\,HCl + HNO_3 = 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O + NO$ berechnete Salpetersäure; es soll zweckmäßig sein, die Ferrochloridlösung in die Salpetersäure einfließen zu lassen. (Über Einzelheiten vgl. Gmelins Handbuch [VIII] Nr. 59, B, S. 241.) Diese Verfahren können auch zur technischen Gewinnung der $FeCl_3$-Lösungen dienen (vgl. Chemnitius[945]), Tyrer[944])).

Physikalische Eigenschaften.

Die konzentrierte Lösung des Ferrichlorides ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von herbem, zusammenziehendem Geschmack, die die Haut gelb färbt. Beim Eindampfen tritt allmählich Zersetzung unter Entweichen von Salzsäure und Bildung unlöslicher basischer Salze ein. In einer gesättigten Lösung macht sich bereits unter 100° eine Zersetzung unter Chlorentwicklung bemerkbar.

In der Literatur tauchte früher öfter die Behauptung auf, daß sich aus einer Ferrichloridlösung bereits unter 100° Spuren von $FeCl_3$ verflüchtigen (vgl. z. B. [164])). Wie aber Fresenius[147]) und Talbot[338]) feststellten, trifft dies für salz-

saure Lösungen des Ferrichlorides im allgemeinen nicht zu. Nach Talbot geht nur beim Eindampfen und starkem Erhitzen von Ferrichloridlösungen, die viel Chlorammonium enthalten, etwas Eisen mit den Chlorammoniumdämpfen über. Sehr geringe Verluste können auch eintreten, wenn man eine Ferrichloridlösung mit Königswasser eindampft.

Thermochemische Daten: Die Bildungswärme des Ferrichlorides wurde von Thomsen[183]) durch Oxydation von Ferrochlorid mit Hypochlorit, Permanganat oder Chlorgas bestimmt. Die Bildungswärme ergibt sich darnach zu:

$$FeCl_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \text{ (Gas)} = FeCl_3 + 13{,}99 \text{ kcal}$$
$$Fe + 1\frac{1}{2} Cl_2 \text{ (Gas)} = FeCl_3 + 96{,}04 \text{ kcal.}$$

Die Bildungswärmen der Ferrichloridhydrate berechnen sich aus den von Sabatier bestimmten Lösungswärmen (s. unten) zu:

$$FeCl_3 + 2{,}5\, H_2O \text{ (fest)} = FeCl_3 \,.\, 2{,}5\, H_2O + 7{,}1 \text{ kcal}$$
$$FeCl_3 \,.\, 2{,}5\, H_2O + 3{,}5\, H_2O \text{ (fest)} = FeCl_3 \,.\, 6\, H_2O + 10{,}4 \text{ kcal.}$$

Entgegen der allgemeinen Regel wird also für je 1 Mol Wasser beim Übergang des wasserfreien Ferrichlorides in das erste Hydrat annähernd nur ebensoviel Wärme frei wie beim Übergang in das zweite Hydrat.

Die Lösungswärme für 1 g-Mol $FeCl_3$ in 1000 Molen Wasser von etwa 18⁰ beträgt nach Thomsen[183, 194]) + 31,68 kcal., nach Sabatier[215]) + 31,7 kcal., nach Lemoine[295]) + 31,0 kcal. Bei der Auflösung von 1 Mol $FeCl_3 \,.\, 6\, H_2O$ in 1200 Mol. Wasser von 20,8⁰ werden nach Sabatier + 5,65 kcal. frei, bei der Auflösung von 1 Mol $FeCl_3 \,.\, 2{,}5\, H_2O$ in derselben Menge Wasser (18⁰) + 21,0 kcal.

Das Eisenchlorid und seine Hydrate lösen sich demnach in Wasser unter Wärmeentwicklung auf. In ihren gesättigten Lösungen lösen sie sich dagegen unter Wärmebindung, was damit im Einklang steht, daß ihre Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Roozeboom[284]) hat ungefähr die Konzentration der Lösungen bestimmt, in welchen die Auflösung der einzelnen Hydrate des Ferrichlorides ohne jede Wärmetönung erfolgt. Für das 6-Hydrat ist dies eine Lösung, die auf 1 Mol $FeCl_3$ 40 Mole Wasser enthält, für das 3,5-Hydrat eine solche mit 6,5 Molen Wasser und für das 2,5-Hydrat eine Lösung mit 5 Molen Wasser für 1 Mol $FeCl_3$.

Für die Verdünnungswärmen der Ferrichloridlösungen fand Lemoine[295]) folgende Werte:

Anfangskonz.	Endkonz.	Verd.-Wärme für 1 Mol $FeCl_3$
4 molar	1 molar	6 kcal
3 ,,	1 ,,	5,2 ,,
1 ,,	$\frac{1}{2}$,,	1,5 ,,
1 ,,	$\frac{1}{6}$,,	2,4 ,,
$\frac{1}{2}$,,	$\frac{1}{4}$,,	1,0 ,,

Die Zahlen sind viel größer als bei Ferrisulfat, wo nur ganz unbedeutende Verdünnungswärmen auftreten. Die Farbe der Lösungen nimmt nicht proportional der Verdünnung ab, sondern langsamer. Weitere Angaben über Verdünnungswärme bei Browne und Mathews[780]).

Die Neutralisationswärme $^1/_3\, Fe(OH)_3 + HCl\, aq = {}^1/_3\, FeCl_3\, aq$ wurde von Berthelot[335]) zu 5,575 bzw. 5,53 kcal bestimmt.

Dichte der Eisenchloridlösungen.

Nach Schult[162]).

g $FeCl_3$ in 100 g Lösung	Spezifisches Gewicht d $t^0/0^0$ bei 4,8°	9,7°	14,6°	19,7°
49,61	1,5609	1,5575	1,5540	1,5497
41,00	1,4413	1,4387	1,4361	1,4335
36,95	—	1,3847	1,3824	1,3800
33,25	1,3381	1,3359	1,3339	1,3317
24,60	1,2351	1,2334	1,2318	1,2298
22,54	1,2140	1,2129	1,2107	1,2090
16,79	1,1534	1,1521	1,1507	1,1491
10,45	1,0939	1,0930	1,0918	1,0901
4,65	—	—	1,0382	—
2,70	—	—	1,0221	—

Nach Franz[176, 177]) und Hager[193]) bei 17,5° C.

g $FeCl_3$ in 100 g Lösung	d $^{17,5^0}/_{4^0}$ nach Franz	d $^{17,5^0}/_{4^0}$ nach Hager
4	1,0292	1,0315
8	1,0587	1.0675
12	1,0894	1,102
16	1,1215	1,139
20	1,1542	1,179
24	1,1950	1,221
28	1,2365	1,266
32	1,2778	1,314
36	1,3199	1,362
40	1,3622	1,413
44	1,4118	1,467
48	1,4617	1,518
52	1,5153	1,571
56	1,5729	1,621
60	1,6317	1,667

Nach Kanitz[339]) und Heydweiller[779])

g-Äquiv. $^1/_3\, FeCl_3$ im Liter	g $FeCl_3$ in 100 g Lösung	d $^{25}/_{4^0}$ nach Kanitz	d $^{18}/_{18^0}$ nach Heydweiller
0,125	0,68	1,0064	—
0,250	1,37	1,0123	—
0,50	2,68	1,0240	1,02263
1,0	5,2	1,0465	1,04456
2	10,0	—	1,0870
3	14,4	—	1,1284
4	18,5	—	1,1690
5	22,3	—	1,2090
6	26,0	—	1,2486
8	32,5	—	1,3270

Nach Moles, Marquina, Santos[631b])

g $FeCl_3$ in 100 g Lsg.	d 0°	d 18°	d 25°	d 35°	Abs. Zähigkeit	
					$\eta_{18} \times 10^3$	$\eta_{35} \times 10^3$
0,41	1,0035	1,0022	1,0003	0,9976	10,75	7,371
0,82	1,0072	1,0054	1,0039	1,0010	10,95	7,495
1,70	1,0139	1,0121	1,0106	1,0075	11,29	7,742
3,18	1,0276	1,0255	1,0239	1,0208	12,08	8,244
8,74	1,0774	1,0740	1,0718	1,0684	15,38	10,36
10,93	1,0984	1,0946	1,0923	1,0889	17,18	11,42
16,20	1,1498	1,1451	1,1428	1,1390	22,27	14,49
20,20	1,1904	1,1853	1,1828	1,1789	27,58	17,65
25,73	1,2465	1,2411	1,2381	1,2339	37,44	23,24
35,28	1,3654	1,3573	1,3541	1,3488	73,08	41,46
43,58	1,4705	1,4654	1,4611	1,4548	137,7	72,02

Innere Reibung: Kanitz[339]) bestimmte die Zähigkeit von Ferrichloridlösungen bei 25°. In der folgenden Tabelle bedeutet v die Zahl Liter, in denen 1 g-Äquiv. ($\frac{1}{3}$ $FeCl_3$) gelöst ist, z die spezifische Zähigkeit, bezogen auf Wasser = 1 und η die absolute Zähigkeit in C.-G.-S.-Einheiten.

v =	1	2	4	8
$z_{25°}$ =	1,2816	1,1334	1,0602	1,0302
$\eta_{25°}$ =	0,01147	0,01014	0,00949	0,00922

Aus den Messungsreihen von Moles, Marquina, Santos[631b]) sind die η-Werte für 18° und 35° in deren Dichtetabelle (s. oben) angeführt.

Zwischen der absoluten inneren Reibung bzw. ihrem reziproken Wert, der Fluidität, und dem spezifischen Volumen besteht eine einfache geradlinige Beziehung (vgl. Herz[737])).

Smits, Lande und Bouman[777d]) nahmen die Zähigkeitskurve von $FeCl_3$-Lösungen steigender Konzentration bei 40° auf, also wenige Grade über den Schmelzpunkten des 6-Hydrates (37°) und 3,5-Hydrates (32,5°). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle und in Fig. B 49 wiedergegeben. In der Figur ist zum Vergleich die Schmelzkurve der Ferrichloridhydrate nach Roozeboom (s. S. B 176) eingezeichnet.

g $FeCl_3$ in 100 g Lösung (%):	0	33,50	39,58
Ausflußzeiten in Minuten (t):	1,70	6,15	8,70

% =	46,13	50,19	52,57	55,39	57,45	58,69
t =	12,50	16,45	18,05	19,32	18,66	17,92
% =	60,18	62,44	65,09	68,45	72,88	73,83
t =	17,50	16,90	16,95	18,60	24,63	28,17

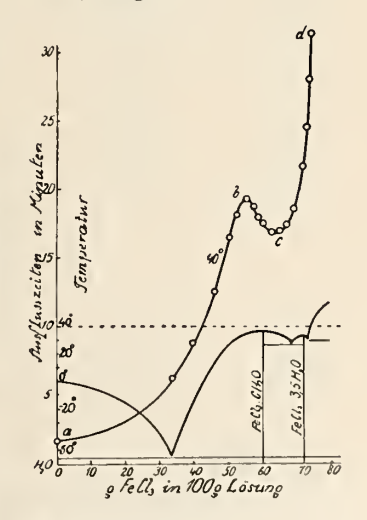


Fig. B 49. Zähigkeitskurve von Ferrichloridlösungen bei 40° nach Smits, Lande und Bouman[777d]).

Die Zähigkeitslinie zeigt ein scharf ausgeprägtes Maximum und Minimum links und rechts von der Zusammensetzung des $FeCl_3$-6-Hydrats. Die auffallende Abnahme der Viskosität mit steigender $FeCl_3$-Konzentration in diesem Bereiche wird dahin gedeutet, daß die Ferrichlorid-Hydrate knapp über ihrem Schmelzpunkt in der Lösung beständig auftreten. Hier kommt vor allem das 6-Hydrat in

Betracht, während das 3,5-Hydrat, dessen Schmelzpunkt tiefer liegt, einen geringeren Einfluß auf den Kurvenverlauf haben dürfte.

Für die ***spezifische Wärme*** der Ferrichloridlösungen zwischen 0 und 98° fand Blümcke[228]) folgende Werte:

g $FeCl_3$ in 100 g Lösung	Spez. Wärme
43,6	0,670 cal.
20,0	0,813 „

Dampfdrucke gesättigter Ferrichloridlösungen vgl. S. B 177.

Gefrierpunkte von Ferrichloridlösungen, die von Jones (und Goodwin)[327], [486]), Peters[347]) und (für höhere Konzentrationen) von Roozeboom[284]) (vgl. auch S. B 175) bestimmt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die mit *) bezeichneten Werte sind interpoliert. Sie zeigen, daß die Messungen von Jones und Peters recht gut übereinstimmen.

Gefrierpunkte von Ferrichloridlösungen.

g $FeCl_3$ in 100 g (cm³) H_2O	g-Mol $FeCl_3$ in 1000 g (cm³) H_2O	Gefriertemperatur nach		Molekulare Erniedrigung nach	
		Jones	Peters	Jones	Peters
0,1786	0,0110	— 0,0808°		7,35°	
0,341	0,0210	— 0,1459*)	— 0,145°		6,9
0,3937	0,0242	— 0,1670		6,90	
0,5990	0,0369	— 0,2455		6,65	
0,680	0,0420	— 0,273*)	— 0,263		6,26
0,8929	0,0550	— 0,3434		6,24	
1,0756	0,0663	— 0,4101		6,18	
1,3394	0,0825	— 0,4928		5,97	
1,368	0,0843	— 0,503*)	— 0,509		6,02
2,094	0,129	— 0,758		5,87	
2,779	0,1713	— 1,078*)	— 1,031		5,97
5,725	0,353		— 2,190		6,15
8,358	0,515	— 3,688		7,16	
		nach Roozeboom		nach Roozeboom	
18,01	1,11	— 10°		9,0	
29,55	1,78	— 20,5		11,5	
34,21	2,11	— 27,5		13,0	
42,68	2,63	— 40		15,2	

Gefrierpunkte von $FeCl_3$-Lösungen in Gegenwart anderer Metallchloride s. bei Sasaki[863]).

Für das ***Lichtbrechungsvermögen*** von Eisenchloridlösungen mit m gr.-Äquivalenten im l bei 18° C fand Limann[799b]) für die Linien H_α, D, H_β die folgenden Brechungsindices:

m	g $FeCl_3$/l	Brechungsindex für		
		H_α	D	H_β
0,5	27,03	1,33859	1,34055	1,34502
1	54,07	1,34560	1,34769	1,35249
2	108,14	1,35903	1,36138	1,36698
4	216,28	1,38512	1,38805	—

Hieraus sind die Dispersionen leicht zu berechnen; es wird auch eine Formel angegeben, die die Berechnung der Brechung aus dem el. Leitvermögen ermöglicht.

Für das rote und ultrarote Gebiet fand Ingersoll[822d]) bei

λ in Å	6000	8000	10000	12000	
n =	—	1,4941	1,4860	1,4803	in Lsg. m. 47,8% $FeCl_3$
n =	1,3487	1,3442	1,3407	1,3366	in Lsg. m. 6,3% $FeCl_3$

Weitere Messungen von Becquerel[198a]).

Farbe und Lichtabsorption. Die Farbe der Ferrichloridlösungen ist je nach Konzentration, Temperatur, Alter und Zusätzen sehr veränderlich, wie sich aus den weiterhin angeführten Absorptionsmessungen und zahlreichen Einzelbeobachtungen ergibt. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konzentration von Ferrichloridlösungen mit Rücksicht auf deren Anwendung als kolorimetrischer Standart vgl. Mellon[1033k, 1142]). Verdünnte Lösungen von $FeCl_3$ sind fast farblos bis hellgelb, die konzentrierteren tiefgelb bis rotbraun. Aber auch die verdünnten Lösungen können durch hydrolytische Bildung von $Fe(OH)_3$ starke Färbung annehmen, die dann allerdings durch Säuren wieder verschwindet, während in den konzentrierteren Lösungen die Bildung von Komplexen die Färbung ändert. Temperatursteigerung vertieft im allgemeinen die Farbe (vgl. auch S. B 187).

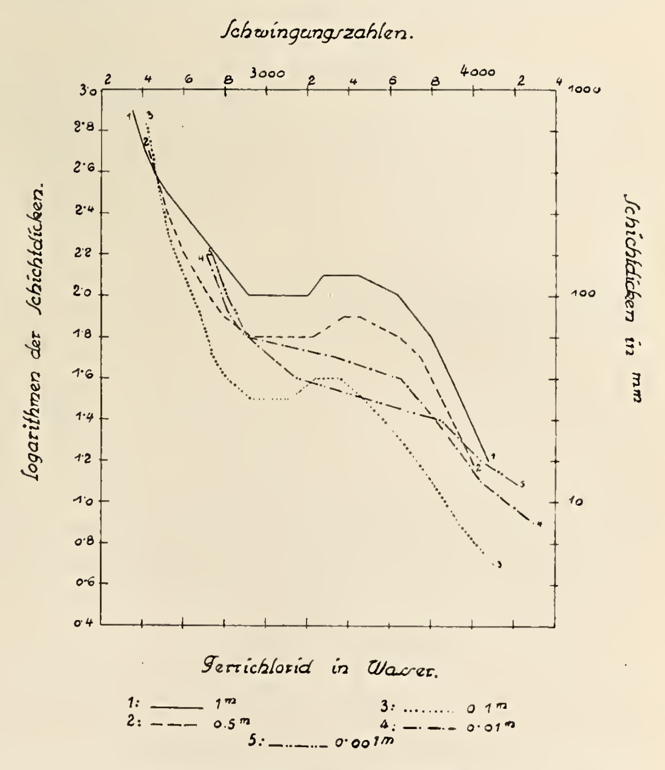


Fig. B 50. Ultraviolett-Absorption wäßriger Ferrichlorid-Lösungen nach Hardtmann[815]).

Messungen der Absorption im Ultraviolett haben Byk, Jaffe (S. B 196), Hardtmann[815]) und Koczkás[1165]) ausgeführt. Die Ergebnisse Hardtmanns sind in Fig. B 50 dargestellt. Man sieht ein schmales Absorptionsband, dessen Maximum mit steigender Verdünnung eine geringe Verschiebung nach dem sichtbaren Spektralbereiche zu erfährt und das schließlich in eine sehr flache Endabsorption übergeht. Das Beersche Gesetz ist demnach, wie auch schon Byk und Jaffe festgestellt hatten, nicht gültig. Daraus ergibt sich, daß in den Lösungen Gleichgewichte vorhanden sind, deren Lage durch Konzentrationsänderung beträchtliche Verschiebungen erleidet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich in den konzentrierten Lösungen um Gleichgewichte zwischen chlorhaltigen Komplexen handelt. Mit steigender Verdünnung nimmt die Hydrolyse bedeutend zu, hier ist die Absorption hauptsächlich auf das kolloide Ferrihydroxyd zurückzuführen (vgl. S. B 140, 188).

Weitere Absorptionsmessungen im sichtbaren und ultraroten Gebiet an wäßrigen $FeCl_3$-Lösungen von Jones, Anderson[518a] [623a]), Dreisch[1033g]), Ewan[324b]) sind bereits S. B 138ff. ausführlich besprochen.

Magnetische Suszeptibilität. Da $FeCl_3$ stark paramagnetisch (S. B 135, 167) und Wasser schwach diamagnetisch ist, so müssen die verdünnten $FeCl_3$-Lösungen diamagnetisch, die konzentrierteren paramagnetisch sein. Das ist in der Tat auch bei zahlreichen Messungen gefunden worden, von denen nur einige neuere von Cabrera und Moles[626]) hier angeführt werden.

Massensuszeptibilität von Ferrichloridlösungen bei 18° bis 20° [626])

$\% \, FeCl_3 =$	0,21	0,42	0,82	1,24	2,39	4,83	9,07	14,86
$\chi \cdot 10^6 =$	—0,555	—0,387	—0,054	+0,292	1,30	3,467	7,255	12,440
$\chi_A \cdot 10^6 =$	12790	13000	13130	13260	13700	14050	14210	14310

Aus den Zahlen der zweiten Reihe ergibt sich, daß bei einer Lösung von 0,89% $FeCl_3$ = 0,26% Fe χ den Wert 0 erhält; für diesen „Neutralpunkt" hatten früher Quartaroli[704]) sowie Liebknecht und Wills[370]) und andere 2,94 g Fe/l — also ziemlich übereinstimmend — angegeben. Über die Verwenduug des magnetischen Neutralpunktes zur analytischen Bestimmung des Eisens vgl. Quartaroli[746d]).

Recht verwickelt scheint der Einfluß von HCl auf die Suszeptibilität der $FeCl_3$-Lösungen zu sein, der in den folgenden Zahlen für 18—20° zum Ausdruck kommt (Cabrera, Moles[626])).

$\% \, FeCl_3 =$	0,80—0,88					3,12—3,31			
Mole HCl/1 $FeCl_3$ =	0,15	0,31	0,67	2,88	6,92	0,03	0,22	0,61	1,61
$\chi \cdot 10^6 =$	—0,0129	+0,0468	0,0418	0,0178	0,0134	2,14	2,325	2,339	2,223.

Für den Einfluß der Temperatur auf χ hat Oxley[599]) Formeln angegeben. Bei Messung der Magnetisierbarkeit nach der Brückenmethode soll nach Falckenberg[778]) auch die Frequenz des benutzten Wechselstromes einen kleinen Einfluß auf χ ausüben, dagegen scheint es von der benutzten Feldstärke in allen Fällen in weiten Grenzen unabhängig zu sein (Heydweiller[415a])).

Aus der spezifischen Suszeptibilität der $FeCl_3$-Lösungen ist vielfach — unter Annahme der Additivität — die spezifische Suszeptibilität für festes $FeCl_3$ abgeleitet worden; eine Anzahl dieser Werte sind bereits auf S. B 167 mitgeteilt worden, wo auch die entsprechende Literatur zu finden ist; derartige Rechnungen haben aber nur angenähert Gültigkeit, denn die in der oben angeführten Tabelle von Cabrera und Moles enthaltenen Werte der Atomsuszeptibilität des Eisens χ_A (die mit χ_{mol} für $FeCl_3$ fast übereinstimmen), zeigen mit der Konzentration einen erheblichen Anstieg, der einer spezifischen Suszeptibilität des festen $FeCl_3$ von $\chi \cdot 10^6 = 78{,}9$ bis 88,3 (20°) entspricht (vgl. die Zahlen S. B 167).

Magnetische Drehung der Polarisationsebene. In $FeCl_3$-Lösungen ist die optische Drehung weniger positiv als in reinem Wasser, da $FeCl_3$ negativ dreht und bei höheren Konzentrationen wird sie gleichfalls negativ. Messungen findet man bei Becquerel[198a]), Ingersoll[822d]) und anderen.

Elektrische Leitfähigkeit: Die Äquivalent-Leitfähigkeit Λ wäßriger Ferrichloridlösungen beträgt nach Heydweiller[779]) bei 18°:

v =	0,125	0,167	0,2	0,25	0,33	0,5	1	2	Liter/$^1/_3$ FeCl
Λ_{18^0} =	6,20	12,40	15,90	20,50	(28,1)	37,57	52,9	66,5	$\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Die molare Leitfähigkeit μ_{25^0} wurde von Goodwin[327]), Jones[488, 580, 600]), Remy und Rothe[946]) gemessen:

v l/$FeCl_3$	$\mu_{25^0} \cdot (\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$ nach			v	μ_{25^0} nach		
	Goodwin	Jones	Remy, Rothe		Goodwin	Jones	Remy, Rothe
2		153,1	143, 147,8	79,2	416		
4			197,9 198,7	128		428	488
8		254	250, 249	158,4	474		
9,9	260			256			541
16		293	295	316,8	530		
19,8	309			512		754	
32		350	344	633,6	581		
39,6	360,5			1024		951	
64			409	1246	616		

Zu den vorstehenden Zahlen ist folgendes zu bemerken: Goodwin gibt nicht an, ob er in Siemens-Einheiten oder in Ohm gemessen hat, doch spricht alles für die erste Annahme, die auch Bjerrum (s. unten) macht. Aus Fig. B 51 ergibt sich, daß die Werte von Jones, Remy und Rothe, sowie Goodwin (nach der Umrechnung auf Ohm) bis $v = 128$ ($\sqrt[3]{v} = 5{,}04$) recht gut übereinstimmen, was die Umrechnung berechtigt erscheinen läßt. Bei hohen Verdünnungen liegen Goodwins Werte noch auf einer glatten Kurve, während die anderen — wohl infolge der Zeithydrolyse (s. S. B 187) — streuen.

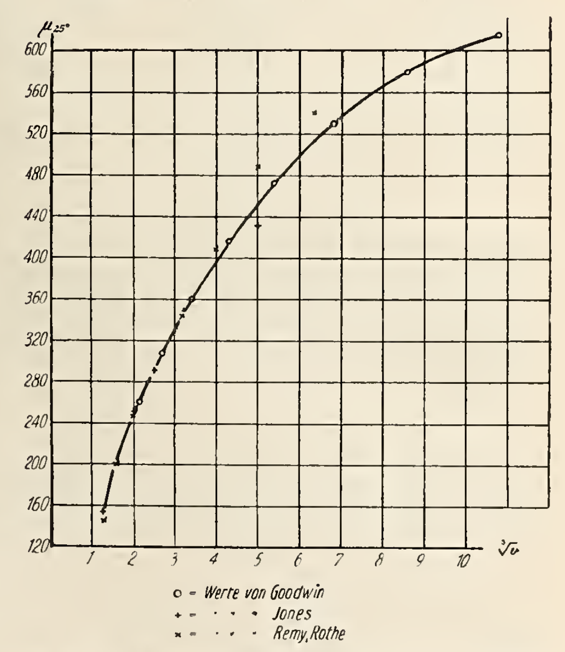


Fig. B 51. Leitfähigkeit von Ferrichloridlösungen.

Bei verschiedenen Temperaturen sind die molaren Leitfähigkeiten von Moles, Marquina und Santos[631b]) in rec. Ohm gemessen worden; ihre Zahlen stehen in der folgenden Tabelle:

v(l/Mol) =	0,254	0,338	0,508	0,677	0,875	1,35	1,73	4,97	9,5	19,7
μ_{0^0} =	3,0	8,42	22,95	36,2	48,6	70,0	80,8	120,3	135,6	163
μ_{18^0} =	6,11	15,33	37,28	—	75,7	108,5	124,9	190,8	219	268
μ_{25^0} =	7,59	18,42	43,32	65,4	85,9	128,3	142,4	219,8	253	313
μ_{35^0} =	—	23,08	52,5	77,9	102,4	145,6	168,2	262,6	305	381

Soweit die Meßbereiche übereinstimmen, fallen diese Werte (μ_{25}) ungefähr auf die angegebene Kurve (Fig. B 51).

Über die Änderung der Leitfähigkeit verdünnter Ferrichloridlösungen mit der Zeit vgl. S. B 187ff. Den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hat Jones [488, 580]) bestimmt; er läßt sich auch aus den Zahlen von Moles entnehmen.

Über die Leitfähigkeit des Ferrichlorides in nicht wäßrigen Lösungsmitteln vgl. S. B 171. Für Gemische von $FeCl_3$ mit anderen Chloriden hat Sasaki[863]) Messungen ausgeführt.

Überführungszahl von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ s. S. B 141.

Hydrolyse: Die wäßrige Ferrichloridlösung reagiert infolge Hydrolyse schwach sauer. Der Hydrolysegrad der Lösungen wurde auf verschiedenen Wegen zu ermitteln gesucht. Bjerrum[468]) berechnete den Hydrolysegrad h in Prozenten und die Hydrolysekonstante K aus den von Goodwin bei 25° bestimmten molekularen Leitfähigkeiten μ der Ferrichloridlösungen*), unter der Annahme, daß die hydrolytische Spaltung nach der Gleichung $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ $\left(K = \frac{[H^{\cdot}][Fe(OH^{\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}\right)$ erfolge:

1 $FeCl_3$ in v l	Mole $FeCl_3$/Liter $\times 10^3$	μ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	h%	$K \cdot 10^4$
39,6	25,25	361,3	22,6	(16,7)
79,2	12,63	416,4	35,3	24,3
158,4	6,315	472,9	47,1	26,6
316,8	3,158	530,4	59,9	28,3
633,6	1,579	579,6	70,1	26,0
1246	0,802	615,8	78,1	22,3
1650	0,606	628,9	81,1	21,1
3300	0,303	639,3	81,5	(10,9)
			Mittel	24,8

Die Hydrolyse des Ferrichlorides ist nach dieser Berechnung stärker als die des Chromichlorides ($K = 0{,}89 \cdot 10^{-4}$) oder des Aluminiumchlorides ($K = 0{,}14 \cdot 10^{-4}$).

Aus der Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion berechnete Bruner[371]) folgende Hydrolysegrade h des Ferrichlorides bei 40° für die Verdünnungen v Liter:

v =	8	12	16	20 Liter/Mol.
h =	7,9	11,2	12,8	14,7 %

Aus der katalytischen Zersetzung von Methylacetat schlossen Carrara und Vespignani[372]), daß eine $^1/_5$ n-Ferrichloridlösung bei 25° zu 29,5 Proz. hydrolytisch gespalten ist, durch Zusatz der äquimolekularen Menge $Fe(OH)_3$ wird der Hydrolysegrad auf 13,5 Proz. herabgesetzt.

Ewan[324b]) fand in Lösungen, die längere Zeit bei 15° gestanden hatten, kolorimetrisch oder durch Bestimmung des Kolloidgehaltes:

Mole $FeCl_3$/l $\times 10^3$ =	5,05	2,53	1,26	0,51	0,36	0,10
h% =	36,8	50,1	64,8	82,7	85,6	100

Quartaroli[685]), der seine Lösungen 6 Std. bis 3 Monate bei 25° altern ließ, erhielt aus Katalyse von Diazoessigester:

Mole $FeCl_3$/l $\times 10^3$ =	68,0	34,0	13,6	6,8	3,4	1,4	0,55
h% =	5,8	24,2	45,6	60	78	91	94,8

Aus der Cl'-Aktivität der bei 25° gealterten Lösungen berechnete Browne[826c])

Mole $FeCl_3$/l $\times 10^3$ =	85,7	43,0	21,4	10,7	5,4	2,7	1,3
h% =	24,9	33,1	27,7	29,2	41,6	62,5	100

Weitere Angaben über Hydrolysengrade bei van Pelt[668]), Wagner[628]), Antony, Giglio[317]), Goodwin[327]), [373]), Heymann[1036]) u. a. Vergleicht man die Zahlen der verschiedenen Autoren, so findet man recht erhebliche Abweichungen, die sich daraus erklären, daß hier wegen der Bildung eines Kolloides z. T. nicht

*) Die Zahlen für μ sind hier auf Ω umgerechnet.

umkehrbare Reaktionen mitwirken. Nur in den konzentrierteren Lösungen dürften wahre Gleichgewichtszustände erreicht sein (vgl. den folgenden Abschnitt).

Die zeitliche Änderung der Hydrolyse (vgl. auch Kolloidlösung von $Fe(OH)_3$): Die Ferrichloridlösungen zeigen bei größerer Verdünnung ebenso wie die Lösungen vieler anderer Metallsalze die Erscheinung der sogenannten zeitlichen Hydrolyse, d. h. die Hydrolyse wird beim Stehen der Lösung scheinbar oder wirklich stärker. Verdünnt man eine Ferrichloridlösung so weit, daß sie nur mehr schwachgelb oder nahezu farblos erscheint, so nimmt sie mit der Zeit eine immer tiefer braunrote Färbung an, die Farbe des kolloiden Eisenoxyds. Die Farbvertiefung erfolgt um so rascher, je verdünnter die Ferrichloridlösung ist. Verdünnt man z. B. 1 cm^3 0,1 n-Ferrichlorid mit Wasser auf 1 Liter, so wird die erhaltene 0,0001 n-Ferrichloridlösung innerhalb $^1/_2$ Stunde viel stärker gefärbt als eine 0,01 n-Lösung selbst nach tagelangem Stehen. (Vgl. auch Anderson S. B 138ff.). Bis zu einer Konzentration von etwa 10 Millimol $FeCl_3$/l bleiben die Lösungen auch nach vollständiger Hydrolyse vollkommen klar, aus stärkeren Lösungen scheidet sich mit der Zeit ein Bodensatz ab, und zwar unter günstigen Bedingungen in derart regelmäßiger Schichtung, daß auftreffendes Licht als farbiger Schiller reflektiert wird. Diese „Schillerschichten" sind kristallin, sie geben Röntgendiagramme, die mit denen des Goethits (S. B 225) weitgehend übereinstimmen, außerdem aber auch einige weitere Interferenzstreifen zeigen, deren Zugehörigkeit nicht festgestellt ist (Zocher, Heller[1156]). (Näheres über die „Schillerschichten" vgl. im Abschnitt Kolloidchemie.) Die vollständig hydrolysierte Lösung gibt nicht die üblichen Eisenreaktionen mit Alkalirhodanid oder Ferrocyanid, sondern diese Reaktionen treten erst wieder auf Zusatz von starker Salzsäure auf, die die Hydrolyse rückgängig macht. Temperaturerhöhung beschleunigt den Hydrolysevorgang (vgl. z. B. Heymann S. B 189ff., Zocher, Heller[1156]), ebenso wirkt das Licht beschleunigend. Krecke[175]) fand z. B., daß eine 0,06%ige $FeCl_3$-Lösung sich bei 5—12° im Licht nach 8 Tagen trübte, während sie im Dunkeln noch nach 2 Monaten unverändert schien (vgl. auch Foussereau[239]). Nach Ritchie[1069]) zeigen $FeCl_3$-Lösungen im Sonnenlicht eine Verstärkung der Lichtabsorption, gleichartig mit jener, die durch Erwärmen der Lösung auf etwa 85° hervorgerufen wird. Weitere Angaben über die Lichtwirkung vgl. bei Zocher, Heller[1156]).

Die Vorgänge während der zeitlichen Hydrolyse wurden schon frühzeitig untersucht, vgl. z. B. Graham[123]), Krecke[175]), Debray[165]); von neueren Arbeiten seien folgende erwähnt:

Foussereau[239]) wies nach, daß der Farbvertiefung von farblos über gelb nach rotbraun eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit entspricht. Dasselbe stellten Antony und Giglio[317]) durch vergleichende kolorimetrische (Intensität der Blaufärbung auf Zusatz von Ferrocyankalium) und durch Leitfähigkeitsmessungen fest. Nach ihren Versuchen ist die Hydrolyse einer 0,00005 mol. $FeCl_3$-Lösung innerhalb 48 Stunden beendet. Die Hydrolyse erfolgt nach ihrer Annahme stufenweise, derart daß die einzelnen Chloratome des Ferrichlorides nacheinander durch Hydroxylgruppen ersetzt werden und sich Zwischenprodukte von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_4(OH)_2$ und $Fe_2Cl_2(OH)_4$ bilden, bis schließlich als Endprodukt das kolloide Ferrihydroxyd entsteht.

Goodwin[327, 373]) verfolgte die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit besonders eingehend. In Fig. B 52 sind die Ergebnisse seiner bei 25° ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Zunahme der Leitfähigkeit um so stärker ist und um so rascher erfolgt, je verdünnter die Ferrichloridlösung ist.

Die Kurven der stärkeren Lösungen zeigen sehr deutlich die Form einer durch ein Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigten Reaktion. Die Endleitfähigkeit entspricht annähernd der Leitfähigkeit der Salzsäure, die sich bei vollständiger Spaltung aus dem Ferrichlorid bilden kann. Goodwin schließt aus seinen Versuchen, daß die Hydrolyse des Ferrichlorides sofort beim Lösen unter Bildung von farblosen $Fe(OH)^{\cdot\cdot}$-Ionen entsprechend der Gleichung $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ erfolgt. Die Zunahme der Leitfähigkeit wird durch die Bildung von kolloidem Ferrihydroxyd erklärt: $x\,Fe(OH)^{\cdot\cdot} + 2\,x\,OH' \rightarrow (FeO_3H_3)_x$. In dem Maße, wie diese polymerisierten Molekeln entstehen, soll das Gleichgewicht der ersten Reaktion verschoben werden, die Hydrolyse also weiter fortschreiten. Das kolloide Ferri-

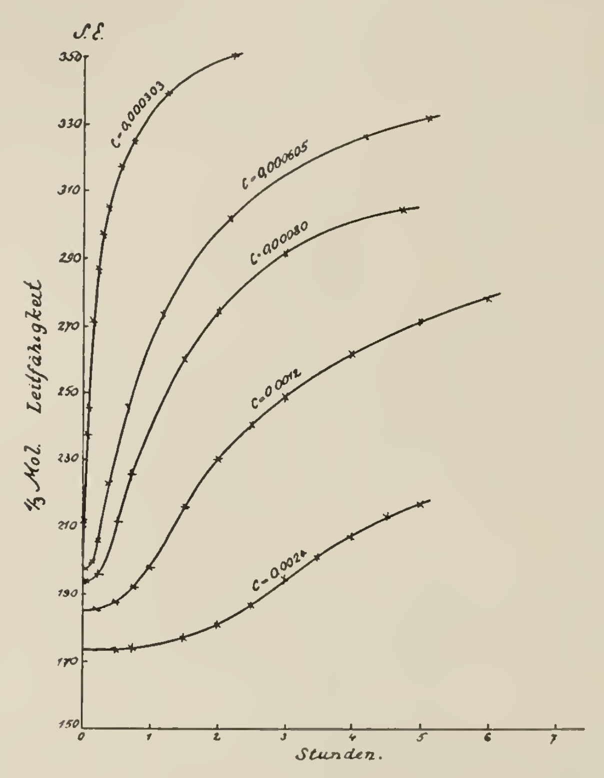


Fig. B 52. Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit von Ferrichloridlösungen nach Goodwin[327, 373]).

hydroxyd soll den Hydrolysevorgang katalytisch beschleunigen, womit die anfängliche Induktionsperiode erklärt erscheint.

Moore[384]) untersuchte den Hydrolysevorgang spektrophotometrisch. Die Lichtabsorption der Lösung nimmt mit der Zeit zu und nähert sich einem Grenzwert. Es wird angenommen, daß die Absorption hauptsächlich von dem kolloiden Ferrihydroxyd herrührt, da die übrigen vorhandenen Molekeln und Ionen viel durchlässiger für das Licht sind. Für die Hydrolysegeschwindigkeit wurden etwas höhere Werte gefunden als sie Goodwin feststellte. Eine 0,0003 molare Lösung ist z. B. innerhalb 10 Minuten zu 50 Proz. hydrolysiert. In 0,0003—0,0012 molaren Lösungen geht die Hydrolyse bis zu Ende, in 0,0012 molarer Lösung hört sie auf, wenn 80 bis 87 Proz. des Salzes zerlegt sind. Zu ähnlichen Ergebnissen führten von Hardtmann[815]) ausgeführte Messungen der Ultraviolett-Absorption. Weitere derartige Untersuchungen vgl. Ewan[324b]). S. auch S. B 139.

Malfitano und Michel[489]) fanden, daß eine vollständig hydrolysierte Ferrichloridlösung eine größere Leitfähigkeit besitzt als eine gleich verdünnte mit Salzsäure versetzte Lösung. Sie schließen hieraus auf die Bildung von Komplexelektrolyten, etwa von der Form $[Fe(FeO_3H_3)_n]Cl_3$, die sich an der Stromleitung beteiligen. Im übrigen stellten Malfitano und Michel fest, daß ein geringfügiger Zusatz von Salzsäure die zeitliche Hydrolyse des Ferrichlorides befördert, ein Zusatz von 1 Mol HCl auf 1 Mol $FeCl_3$ sie dagegen zum Stillstand bringt, wenn die Salzsäure der Lösung von vornherein zugefügt wird. Ist die Hydrolyse aber einmal in Gang gekommen, so vermag die Salzsäure an ihrem weiteren Verlauf nur mehr wenig zu ändern. Daraus wird geschlossen, daß der Hydrolysevorgang sich aus zwei Teilvorgängen zusammensetzt, einem sofort stattfindenden, der durch Salzsäure zurückgedrängt wird und einem allmählich verlaufenden, der weitgehend irreversibel ist (vgl. auch Krecke[175])).

Wagner[628]) stellte, ausgehend von der Tatsache, daß die langsame Hydrolyse nur bei solchen Salzen beobachtet wird, deren einer Bestandteil in kolloider Lösung zu verbleiben vermag, die Hypothese auf, daß der kolloide Bestandteil sich sofort beim Lösen des Stoffes in seiner ganzen Menge bildet. Dieses Kolloid, als welches in unserem Fall das Ferrihydroxyd angesehen wird, ist zunächst in einer hochdispersen Form vorhanden und soll infolge seiner großen Oberflächenentwicklung die gleichzeitig gebildete Säure sehr weitgehend adsorbieren. Die Folge ist eine geringe Leitfähigkeit der Lösung. Mit der Zeit nimmt der Dispersitätsgrad ab, dementsprechend vermindert sich die Oberfläche der dispersen Phase und damit die Menge der adsorbierten Säure. Diese wird nun frei und bewirkt die Zunahme der Leitfähigkeit. Die Hypothese wird dadurch gestützt, daß der Zusatz eines Schutzkolloides, der der Verminderung des Dispersitätsgrades entgegenwirkt (Gelatine), die zeitliche Hydrolyse verlangsamt, der Zusatz eines Elektrolyten (z. B. Kaliumsulfat), der ausflockend wirkt, die Hydrolyse dagegen beschleunigt. (Diese Elektrolytwirkung hatten schon Malfitano und Michel (l. c.) beobachtet.) Ultramikroskopische Untersuchungen zeigten unmittelbar, daß die Verminderung der Teilchenzahl vollständig parallel geht mit der Zunahme der Leitfähigkeit. Quartaroli[685]) schließt sich der Ansicht von Wagner auf Grund von Messungen der magnetischen Suszeptibilität der sich zersetzenden Lösungen im wesentlichen an.

Neue, von Tian[801]) und Heymann[1036]) ausgeführte Untersuchungen ergeben jedoch gewichtige Bedenken gegen die Theorie Wagners.

Prüft man z. B. die verdünnte Eisenchloridlösung von Zeit zu Zeit mit Rhodanid, so nimmt die Intensität der erhaltenen Färbung, die der Menge des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ entspricht, allmählich ab, während sie nach der Theorie von Wagner konstant bleiben müßte, da ja nach dieser Theorie der Zerfall des Eisensalzes in das kolloide $Fe(OH)_3$ (das die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Reaktion nicht gibt) momentan stattfinden soll. Heymann stellte vergleichende quantitative Untersuchungen über die Abnahme der Farbintensität mit CNS', die Zunahme des Kolloidgehaltes und die Zunahme der Leitfähigkeit mit Lösungen von etwa 15 Milliäquivalenten $FeCl_3$ im Liter an. Zur kolorimetrischen Prüfung der mit CNS' erzielten Rotfärbung wurden die Lösungen nach dem CNS'-Zusatz mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Schichten in bezug auf ihre Färbung verglichen. Die Messungen sind naturgemäß nur annähernd genau. Die Bestimmung des Kolloidgehaltes erfolgte durch „Differentialultrafiltration“: Aus der zu untersuchenden Lösung wurde ein kleiner Teil durch eine Eisessig-Kollodiummembran filtriert und das Fe im Filtrate bestimmt. Die Differenz zwischen dem Gesamteisen und der Konzentration des Ultrafiltrates (intermizellare Flüssigkeit) gibt das kolloide Fe an. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle und in Figg. B 53 u. B 54 zusammengestellt.

Versuchstemperatur 37°.

Konzentration: 15,47 Milliäquivalente im Liter.

Zeit	Mol. Leitvermögen μ	Änderung von μ in Proz. d. Gesamtzunahme	Konzentration an „kolloidem Fe" in Proz. des Gesamteisengehaltes	Abnahme der Farbintensität mit CNS' in Proz.
0	444	0	0	0
5 Minuten	456	2	0	—
2Stunden	593	23	18	18
$7^1/_4$ „	745	48	49	48
24 „	848	63,5	63	63
48 „	892	70	69	—
96 „	923	75	74	—
2 Monate	990	86	87	—
Hierauf $^3/_4$ Stunden auf 80° erwärmt u. rasch abgekühlt	1080	100	100	—

Versuchstemperatur 20°.

Konzentration 15,71 Milliäquivalente im Liter.

Zeit	Mol. Leitvermögen μ	Änderung von μ in Proz. d. Gesamtzunahme	Konzentration an „kolloidem Fe" in Proz. des Gesamteisengehaltes
0	440	0	0
2 Stunden	443	0,5	0
9 „	448	1,3	0
24 „	496	9	2
2 Tage	540	16	10
3 „	564	20	—
4 „	580	22	21
8 „	623	29	31
15 „	687	40	40
44 „	721	45	—
Hierauf $^3/_4$ Stunden auf 80° erwärmt u. rasch abgekühlt	1062	100	100

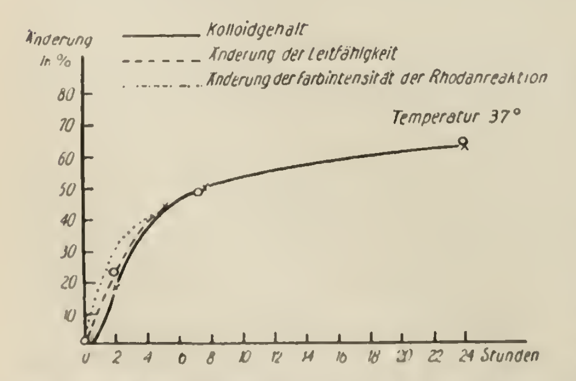


Fig. B 53. Zeitliche Hydrolyse von 0,0155 n-Ferrichloridlösung bei 37° nach Heymann[1036]).

Man sieht, daß Leitfähigkeit und Kolloidgehalt in der Mitte und am Ende der Reaktion übereinstimmen; am Anfange dagegen weichen die Kurven ab, und zwar ist am Anfange die prozentuale Leitfähigkeitsänderung größer als der prozentuale Kolloidgehalt. Das Fortschreiten der Hydrolyse, an der Leitfähigkeit gemessen, findet schon statt, auch wenn es noch nicht durch die Bildung von kolloiden Hydrolysenprodukten nachzuweisen ist. Die während

der Alterung neu entstehenden Produkte sind also anfänglich molekulardispers oder semikolloid. Weitere Versuche ergaben, daß die während der Hydrolyse gebildeten Mizellen eine mit der Zeit abnehmende Eigenleitfähigkeit besitzen und auch einen mit der Zeit geringer werdenden Cl-Gehalt. Daraus, sowie aus dem Verlaufe der in Fig. B 53 u. B 54 dargestellten Kurven wird geschlossen, daß als Hydrolysenprodukt nicht sogleich $Fe(OH)_3$ entsteht, sondern daß basische Stoffe gebildet werden, denen in Anlehnung an Malfitano die allgemeine Formel $\left[n\ Fe(OH)_3\right]_{Cl_3}^{Fe}$ zugeschrieben wird, wobei n zu Anfang den Wert 9, am Schluß dagegen 19 besitzt, ohne daß damit gesagt sein soll, daß es sich um einheitliche Verbindungen handelt. Der Hydrolysevorgang wird auf Grund der Versuche durch ein System von Gleichungen etwa von der Form:

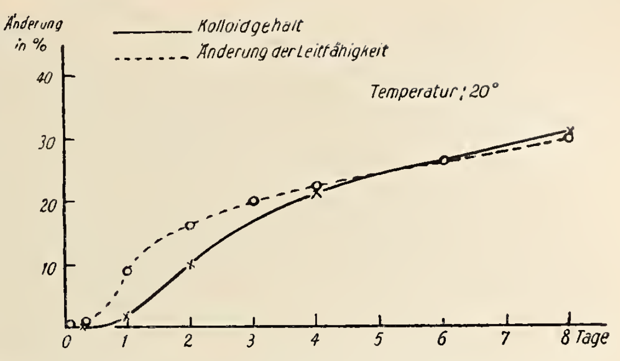


Fig. B 54. Zeitliche Hydrolyse von 0,0157 n-Ferrichloridlösung bei 20° nach Heymann[1036]).

$$n\ FeCl_3 + 3\,(n-1)H_2O = \left[(n-1)Fe(OH)_3\right]_{Cl_3}^{Fe} + 3\,(n-1)HCl$$

$$2\left(\left[(n-1)Fe(OH)_3\right]_{Cl_3}^{Fe}\right) + 3\ H_2O = \left[(2n-1)Fe(OH)_3\right]_{Cl_3}^{Fe} + 3\ HCl \text{ usw.}$$

dargestellt.

Läßt man die auf 80° erwärmte, also vollständig hydrolysierte Lösung längere Zeit bei 37° bzw. 20° stehen, so gehen Kolloidgehalt und Leitfähigkeit auf nahezu den gleichen Wert zurück, der bei monatelanger Alterung der frischen Lösung erreicht wird. Das durch den Kolloidgehalt und die Leitfähigkeit gekennzeichnete Gleichgewicht wird also von beiden Seiten her erreicht. Das gilt aber nicht für den Cl-Gehalt der Mizellen. Dieser ist vielmehr bei 80° geringer als bei 20° bzw. 37° und er nimmt auch nicht zu, wenn man die auf 80° erhitzte Lösung nachträglich auf niedere Temperatur bringt.

Spring[340]) hatte beobachtet, daß eine Ferrichloridlösung mittlerer Konzentration mit Ferricyankalium einen Niederschlag von Berlinerblau gibt und er schloß daraus, daß sich das Ferrichlorid beim Verdünnen in $FeCl_2$ und Cl_2 spaltet. Auf diesen Befund gründete er auch eine entsprechende Theorie der Hydrolyse der Ferrichloridlösung (vgl. auch Jufereff[490])). Kato[514]) sowie Gillet[601]) stellten aber fest, daß das Auftreten der Berlinerblaureaktion in der Ferrichloridlösung durchaus kein Beweis für eine Zersetzung des Ferrisalzes in Ferrosalz ist, denn andere Stoffe, die überhaupt kein Eisen enthalten, verhalten sich dem Ferricyankalium gegenüber ganz ähnlich wie das Ferrichlorid.

Weitere Untersuchungen über die Hydrolyse des Ferrichlorides vgl. [295, 385, 780, 824, 863, 946]).

Die unter Abscheidung von basischen Chloriden bzw. von Ferrihydroxyd verlaufenden Zersetzungen der Ferrichloridlösungen bei höherer Temperatur vgl. auch S. B 193, 234, 240, 260, sowie im Abschnitt Kolloidchemie.

Über die *chemischen Reaktionen* des gelösten Ferrichlorides ($Fe^{\cdots}$-Reaktionen) s. S. B 141 und „Reduktion der Ferrisalze“ S. B 142ff.

Konstitution der Ferrichloridlösungen: Die konzentrierte wäßrige Lösung des Ferrichlorides ist wie oben angegeben braungelb gefärbt. Sie zeigt den gleichen Farbton wie das Ferrichloridhexahydrat, was Weinland[748]) zu der Annahme veranlaßt, daß in der konzentrierten Ferrichloridlösung die komplexen Chloro-aquo-Ferrikationen $\left[Fe{(H_2O)_5 \atop Cl}\right]^{\cdot\cdot}$ bzw. $\left[Fe{(H_2O)_4 \atop Cl_2}\right]^{\cdot}$ vorhanden sind (vgl. S. B 174). Eine Stütze erfährt diese Annahme durch Überführungsversuche, die Jufereff[490]) ausführte und die ergaben, daß das Ferriion mit 2 Chloratomen zur Kathode wandert. Auch die Messungen der Ultraviolettabsorption von Ferrichloridlösungen stimmen mit dieser Auffassung bestens überein (vgl. S. B 183).

Über chlorwasserstoffsaure Ferrichloridlösungen vgl. S. B 195.

Basische Ferrichloride:

Wasserfrei können basische Ferrichloride auftreten im System $FeCl_3$—Fe_2O_3 und wasserhaltig im System $FeCl_3$—Fe_2O_3—H_2O.

$FeCl_3$—Fe_2O_3.

Das System Fe—O_2—Cl_2 ist an sich ternär; betrachtet man aber darin $FeCl_3$ und Fe_2O_3 als Komponenten, so besteht bei Bildung von Oxychlorid zwischen den vorhandenen Mengen Cl und O eine stöchiometrische Beziehung, wodurch ein Freiheitsgrad verloren geht, und man hat es dann mit einem binären System zu tun.

Die Gleichgewichte $FeCl_3$—Fe_2O_3 sind von Stirnemann[903]) (vgl. auch Baur[948])) eingehend untersucht worden, wobei sich zeigte, daß zwischen Zimmertemperatur und etwa 500° nur ein Oxychlorid nach $FeCl_3 + Fe_2O_3 = 3\,FeOCl$ besteht, welches ein allseitig abgeschlossenes Existenzgebiet besitzt.

In Fig. B 55 sind die Gleichgewichte graphisch dargestellt; da es sich um ein binäres System handelt, so entspricht jeder Fläche ein zweiphasig-divariantes,

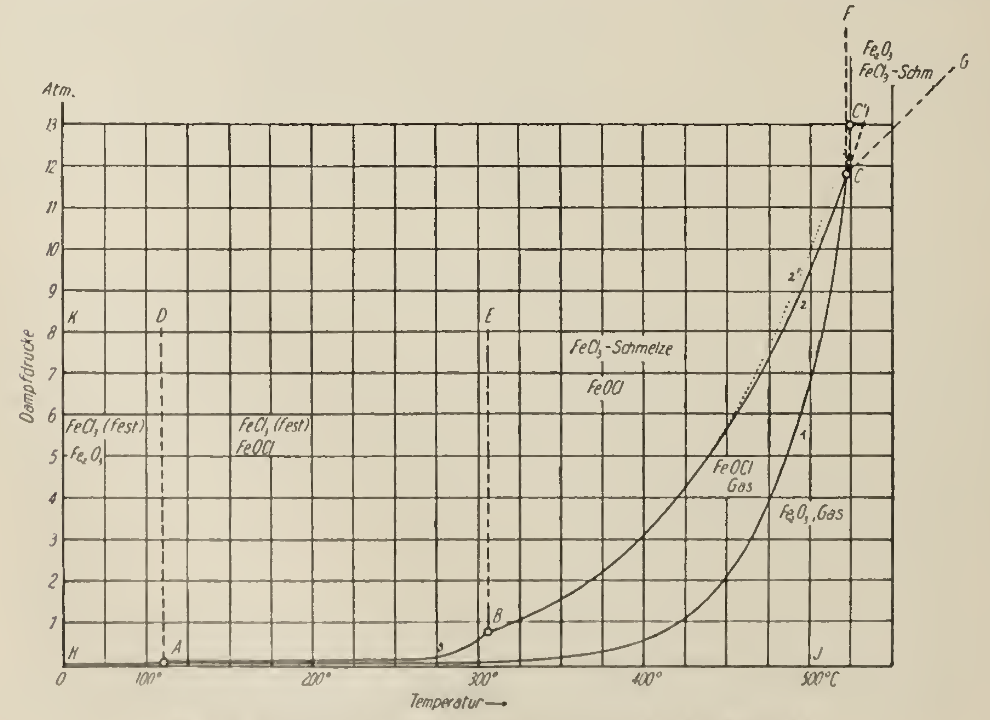


Fig. B 55. System $FeCl_3$—Fe_2O_3 nach Stirnemann[903]).

jeder Grenzlinie ein dreiphasig univariantes, jedem Schnittpunkt der Grenzlinien ein vierphasig-invariantes Gleichgewicht. Jeder Fläche sind die zugehörigen zwei Phasen eingeschrieben; daraus ergeben sich ohne weiteres die auf den Grenzlinien und ihren Schnittpunkten im Gleichgewicht bestehenden Phasen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wobei zu bemerken ist, daß die Gasphase praktisch nur $FeCl_3$, die Schmelze neben $FeCl_3$ auch FeOCl oder Fe_2O_3 enthält.

Flächen	Zugehörige Phasen	Grenzlinien	Zugehörige Phasen
GCAHJ	Fe_2O_3-Gas	AH	$FeCl_3$(fest)-Fe_2O_3-Gas
GCF	Fe_2O_3-Schmelze	AC (1)	Fe_2O_3-FeOCl-Gas
ACB	FeOCl-Gas	CG	Fe_2O_3-Schmelze-Gas
FCBE	FeOCl-Schmelze ($FeCl_3$)	FC	Fe_2O_3-FeOCl-Schmelze
EBAD	FeOCl-$FeCl_3$ (fest)	EB	FeOCl-$FeCl_3$(fest)-Schmelze
DAHK	$FeCl_3$ (fest)-Fe_2O_3	DA	FeOCl-$FeCl_3$(fest)-Fe_2O_3
		AB (3)	$FeCl_3$(fest)-FeOCl-Gas
		BC (2)	$FeCl_3$(Schmelze)-FeOCl-Gas

Inv. Punkte	Temp.	Druck Atm.	Zugehörige Phasen
A	∾ 110	$5{,}10^{-8}$	Fe_2O_3, FeOCl, $FeCl_3$ (fest), Gas
B	305	0,81	FeOCl, $FeCl_3$(fest), $FeCl_3$ (fl.), Gas
C	525±3	11,7	FeOCl, $FeCl_3$ (fl.), Fe_2O_3, Gas.

Die Linie AC (1) ist zum Teil experimentell bestimmt; sie entspricht den Dampfdrucken (p) von $FeCl_3$ über FeOCl, die folgende Werte haben:

Temp. ° C =	375	381	395	418	436	465	472	483	504
p. Atm. =	0,27	0,32	0,49	0,89	1,42	3,02	3,63	4,57	7,33

Der untere nicht mehr meßbare Teil der Kurve wurde extrapoliert. AB (3), die Dampfdrucklinie über $FeCl_3$(fest) + FeOCl fällt, da festes $FeCl_3$ nur sehr wenig FeOCl aufnimmt mit der Sublimationslinie von $FeCl_3$, deren Zahlen früher (S. B 166) angegeben sind, praktisch zusammen. B C (2) ist die Dampfdrucklinie von flüssigem $FeCl_3$, deren Zahlen gleichfalls früher (S. B 166) mitgeteilt sind; von ihm weicht die Linie BC′ ($FeCl_3$, flüssig —FeOCl—Dampf) nur bei höheren Temperaturen wenig ab. Die Gleichgewichtslinien der kondensierten Systeme DA, EB und FC verlaufen erfahrungsgemäß fast senkrecht und sind so schematisch eingezeichnet, wie auch CG gleichfalls schematisch gezeichnet ist.

$FeCl_3$—Fe_2O_3—H_2O.

Das System Fe—Cl_2—O_2—H_2 im weitesten Sinne ist quaternär; beschränkt man sich auf Gebiete, wo H_2O nicht merklich zerfallen ist, so kann man es als ternär behandeln. Auch von diesem System sind nur geringe Teile experimentell erforscht; aus praktischen Gründen mögen die bekannten Tatsachen über Ferrioxychloride aus wäßrigen Lösungen unter 150° getrennt behandelt werden von den oberhalb 150° festgestellten Verhältnissen.

In der älteren Literatur werden zahlreiche basische Eisenchloride beschrieben, die man durch Auflösen von Ferrihydroxyd in der infolge Hydrolyse sauer reagierenden Ferrichloridlösung, durch teilweises Neutralisieren oder durch Kochen verdünnter Ferrichloridlösungen usw. dargestellt hat. Es handelt sich meist um

gelbe bis braune kolloide Niederschläge, deren Zusammensetzung je nach der Herstellungsart sehr wechselt, und denen man mitunter sehr verwickelte Formeln zugeschrieben hat. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß alle diese Formeln Zufallswerte vorstellen, die mit wirklichen chemischen Verbindungen nichts zu tun haben. (Über die Lit. vgl. Gm. Hdb. (6. Aufl.) III, 359 ff. sowie Abschnitt Kolloide.)

Cameron und Robinson[469]), welche die Versuche von Roozeboom und Schreinemakers (S. B 199) ergänzend, die Isotherme des Systems Fe_2O_3—HCl—H_2O bei 25° auf jenen Teil verlängerten, wo Fe_2O_3 im Überschuß gegenüber HCl vorhanden ist, stellten fest, daß in der festen Phase kein definiertes basisches Chlorid beständig ist. Die feste Phase besteht vielmehr aus einer Reihe von festen Lösungen von Fe_2O_3, HCl und H_2O. Auch die Neutralisationskurven von $FeCl_3$-Lösungen mit Alkalilauge, Ammoniak, Natriumcarbonat, die von Fischer[550]) durch Leitfähigkeitstitration, von Smith und Giesy[828]), sowie von Britton[908]) elektrometrisch aufgenommen wurden, ergaben keinen Anhaltspunkt für die Bildung bestimmter basischer Chloride im festen Zustande. Die Leitfähigkeitskurve zeigt zwar zwei ausgeprägte Knicke, welche den Zusammensetzungen Fe_2Cl_5OH und $Fe_2Cl(OH)_5$ entsprechen, doch ist die Flüssigkeit bei diesen Zusammensetzungen noch vollkommen klar. Sie beginnt sich bei $p_H = 3$ zu trüben und bei $p_H = 6,6$ tritt Fällung ein. Der Niederschlag besteht aber aus Ferrihydroxyd.

Ein geringer Chlorgehalt, nach Britton der Formel $Fe(OH)_{2,85}Cl_{0,15}$ entsprechend, ist sicher auf Adsorption oder feste Lösung zurückzuführen (vgl. ferner [453, 491, 603, 763, 947, 1001])).

Böhm[909]) schloß aus den Röntgendiagrammen der beim Erhitzen konzentrierter Ferrichloridlösungen mit Chlorammonium erhaltenen Niederschläge, daß in diesen Niederschlägen ein basisches Salz vorliegt. Neue von Wedekind und Albrecht[1002]) ausgeführte Untersuchungen ergaben aber keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von basischen Chloriden (vgl. S. B 254).

Oxychloride oberhalb 150°. Anders liegen die Verhältnisse für die Bildungsmöglichkeit von basischem Ferrichlorid bei höherer Temperatur. Rousseau[271, 277, 299]) erhitzte Ferrichlorid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf Temperaturen zwischen 150 und 400°. Wenn die Flüssigkeit mehr als 80 Proz. $FeCl_3$ enthielt, bildeten sich rotbraune rhombische Prismen oder Blättchen, die nach Rousseau je nach der Erzeugungstemperatur drei verschiedene Zusammensetzungen besitzen, nämlich $FeOCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$; FeOCl; $3\,Fe_2O_3 . 2\,FeCl_3$. Stirnemann[903, 948]), der das System Fe_2O_3—HCl—H_2O sehr eingehend untersuchte, konnte von den von Rousseau angegebenen Salzen zwischen 270 und 410° nur die Verbindung FeOCl sicherstellen. Der Wassergehalt der ersten von Rousseau beschriebenen Verbindung ist wahrscheinlich durch eine Beimengung von Ferrihydroxyd vorgetäuscht worden und die dritte Verbindung enthält wahrscheinlich Fe_2O_3 beigemengt.

Das **Ferrioxychlorid FeOCl** wird am besten hergestellt, indem man 35—45 g $FeCl_3$ mit 1—1,5 g H_2O in einem verschraubten Eisenrohr 1—2 Stunden auf 270 bis 410° erhitzt und hierauf rasch abkühlt. Das in großen Kristallen gebildete Salz wird durch Waschen mit Wasser von beigemengten Ferri- und Ferrochlorid befreit.

Das Salz bildet je nach der Konzentration der Ferrichloridlösung und je nach der Temperatur und dem Druck mikroskopisch kleine Nädelchen oder bis zu 15 mm lange sehr dünne Blättchen, deren Farbe entsprechend der Kristallgröße von hellbraun bis tief tombakbraun wechselt. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an, die optischen Eigenschaften sind von Fouqué (bei Rousseau) bestimmt. Das spezifische Gewicht beträgt 3,1.

Die Bildungswärme (aus der Dampfspannungskurve berechnet) ergibt sich zu

$$Fe + \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = FeOCl + 96{,}2 \text{ kcal.}$$

Die magnetische Massensuszeptibilität wurde von Wedekind und Albrecht[1002]) zu $\chi = + 35 \cdot 10^{-6}$ bestimmt.

An trockener Luft ist das Salz lange Zeit haltbar. In feuchtem Zustande tritt schon nach einigen Tagen Zersetzung unter Bildung von Ferrihydroxyd ein. Beim Erhitzen an der Luft über 200° bildet sich ein Gemisch von Ferrihydroxyd und Oxyd. Im geschlossenen Rohre spaltet sich das Salz oberhalb 350° in Fe_2O_3 (Hämatit) und $FeCl_3$.

Nachdem die Bildung von FeOCl bei höheren Temperaturen aus $FeCl_3$ und Fe_2O_3 mit und ohne Wasser präparativ festgestellt war, hat Stirnemann[903]) auch versucht, den **Gleichgewichten $FeCl_3$—Fe_2O_3—H_2O** bei höheren Temperaturen mit Wasser in Dampfform näher zu kommen, wobei im wesentlichen mineralogisch-geologische Gesichtspunkte, nämlich die Rolle des flüchtigen $FeCl_3$ in Gegenwart von Wasserdampf für die Bildung oxydischer Eisenerzlager maßgebend waren. Aus dem in Fig. B 55 S. B 192 dargestellten Diagramm $FeCl_3$—Fe_2O_3 ergibt sich das räumliche Diagramm für $FeCl_3$—Fe_2O_3—H_2O, wenn man senkrecht zur Zeichenebene eine Konzentrationsachse (HCl/H_2O in der Dampfphase) hinzufügt. Dann entwickeln sich die Grenzkurven zu Grenzflächen, deren Lage bestimmt wird für

1. AB durch die Reaktion:

$$2\,FeOCl + H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2\,HCl \text{ mit } K_1 = \frac{[H_2O]}{[HCl]^2},$$

2. BC durch die Reaktion:

$$2\,FeCl_3 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 2\,FeOCl + 4\,HCl \text{ mit } K_2 = \frac{[FeCl_3]^2[H_2O]^4}{[HCl]^4},$$

3. CG durch die Reaktion:

$$2\,FeCl_3 + 6\,H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6\,HCl \text{ mit } K_3 = \frac{[FeCl_3]^2[H_2O]^6}{[HCl]^6}.$$

Experimentell gelang nur die Feststellung von K für 274° (mit $FeCl_3$ als Bodenkörper), wobei gefunden wurde $K_2 = 4{,}4 \times 10^{-3}$ (Partialdrucke). Unter Benutzung der Reaktionsisochoren und der Wärmetönungen der Reaktionen 1 bis 3 ließen sich dann die Größen K_1, K_2 und K_3 angenähert für andere Temperaturen berechnen und daraus ein Überblick über die Verhältnisse im System $FeCl_3$—Fe_2O_3—H_2O gewinnen, deren Erörterung hier jedoch zu weit führen würde, zumal da die experimentelle Grundlage dieser Berechnungen recht schmal ist; es sei deswegen auf die Arbeit von Stirnemann[903]) und deren verkürzte Wiedergabe durch Baur[948]) verwiesen.

Doppel-(Komplex-)Salze des Ferrichlorides.

Verbindungen von $FeCl_3$ mit HCl (Chloroferrisäuren).

a) Lösungen von $FeCl_3$ und HCl.

Die braune Farbe der konzentrierten Ferrichloridlösung wird durch Zusatz von Salzsäure zunächst infolge Zurückdrängung der Hydrolyse etwas aufgehellt. Bei größerer Salzsäurekonzentration tritt aber eine intensive Gelbfärbung ein. Diese macht sich noch in sehr verdünnten, nahezu farblosen Ferrichloridlösungen bemerkbar. Die maximale Intensität der Färbung liegt nach Hostetter[749]) bei einem Gehalte von 26—28 Proz. HCl.

Die Farbenänderungen beim Ansäuren der Ferrichloridlösung mit Salzsäure wurden von Moore[384]), Byk und Jaffe[548]) sowie von Hardtmann[815]) durch Absorptionsmessungen genauer verfolgt. Die in der nachstehenden Tabelle wiedergegebenen und einige weitere Messungsergebnisse von Byk und Jaffe zeigen, daß die ultraviolette Absorption mit steigendem $FeCl_3$- und HCl-Gehalt der Lösungen ins längerwellige Gebiet vorrückt; für die mit geringen Mengen Salzsäure versetzten Ferrichloridlösungen gilt das Beersche Gesetz nicht. Die gleiche Menge Eisen hat bei größerer Verdünnung und in entsprechend größerer Schicht die geringere Absorption. Erst in sehr stark salzsaurer Lösung wird das Beersche Gesetz erfüllt. Aus diesem Verhalten wird der Schluß gezogen, daß in den Ferrichloridlösungen auf Salzsäurezusatz das stark absorbierende undissozierte $FeCl_3$ entsteht, dessen Bildung bei hohen Aciditäten vollständig ist. Aus den Messungen von Hardtmann (Fig. B 56) geht hervor, daß schon ein geringer Salzsäurezusatz eine Änderung der Absorption bewirkt, verbunden mit einer bathochromen Verschiebung. Das Absorptionsband wird verbreitert und mit steigendem Säuregehalt abgeflacht. Gleichzeitig nimmt die Extinktion zu. Hardtmann macht die durch viele andere Beobachtungen (s. unten) gestützte Annahme, daß die Änderung im Spektrum auf die Bildung komplexer Ferrichlorwasserstoffsäuren von der Zusammensetzung $H[FeCl_4]$ und $H_2[FeCl_5]$ zurückzuführen sei, die mit einander im Gleichgewicht stehen. Mit steigender Salzsäurekonzentration wird das Gleichgewicht zugunsten der chlorreicheren Substanz verschoben, die in den Lösungen in rauchender Salzsäure, wo das Beersche Gesetz Gültigkeit erhält, allein vorhanden ist. Temperaturerhöhung verursacht nur eine unwesentliche Änderung der Absorptionskurve. Ähnliche Absorptionsverhältnisse zeigen Ferrichloridlösungen, die mit einem Überschuß an Alkalichlorid versetzt wurden, so daß man auch in diesen Lösungen die genannten komplexen Anionen anzunehmen hat.

Konzentration ($g\ FeCl_3 \times 10^{-3}/100\ cm^3$)	Absorptionsgrenzen von Eisenchloridlösungen bei Zusatz von Molen HCl/Mol $FeCl_3$					
	5,2	10,2	25,2	250	∼ 5000	∼ 50000
6,5 in 1 cm Schicht	249,5 mμ	248,9 mμ	249,5 mμ		258,9 mμ	
	(240,1 „)	(238,1 „)			258,9 „	
0,65 „ 10 „ „	234,0 „		234,4 „	249,5 mμ	260,0 „	260,0 mμ

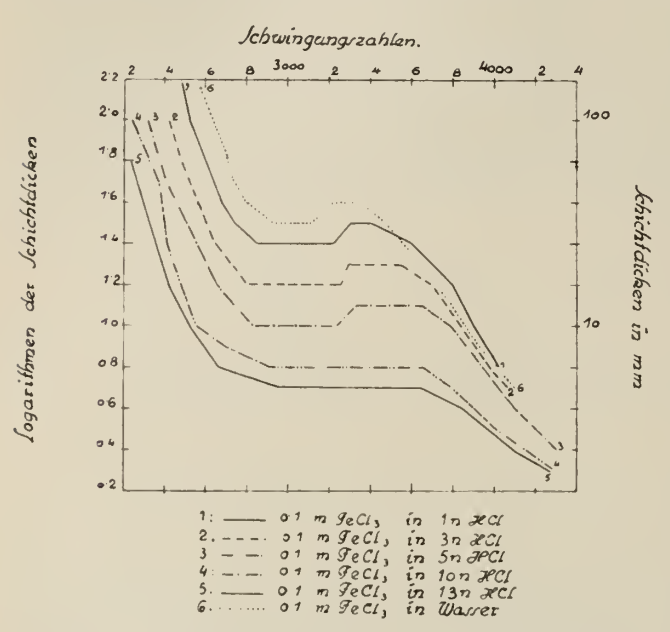


Fig. B 56. Ultraviolett-Absorption von salzsauren Ferrichloridlösungen nach Hardtmann[815]).

Die Lösungen des Ferrichlorides in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther' Alkohol und Essigester ergeben eine durchaus abweichende Absorptionskurve (Fig. B 57). Die Lösungen folgen dem Beerschen Gesetz und es wird angenommen, daß in diesen Lösungen der Komplex H_3FeCl_6 vorhanden ist.

Das Oxydationspotential der Ferro-Ferrikette sinkt nach Messungen von Carter und Clews[864]) auf Zusatz von Salzsäure, was ebenso wie das optische Verhalten der Lösung auf eine mit Salzsäurezusatz steigende Bildung von komplexen Ferrichlorwasserstoffsäuren zurückzuführen ist (vgl. auch Abegg und Labendzinski[418]), sowie „Potential Fe⁗/Fe⁗", Teil A.).

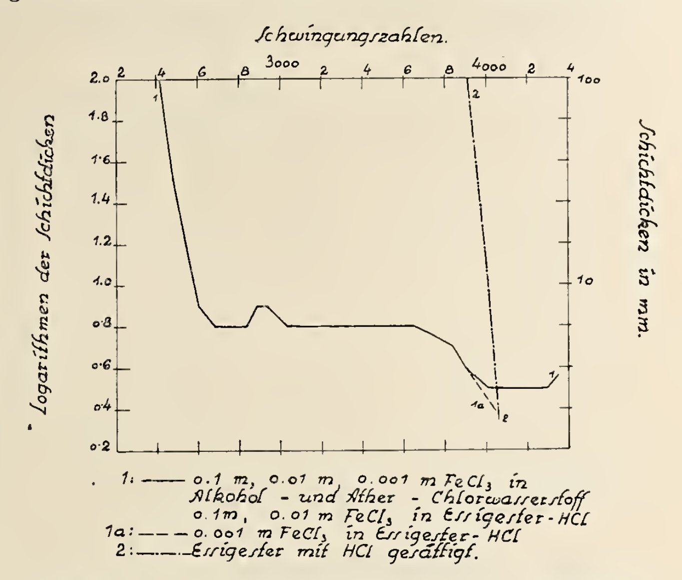


Fig. B 57. Ultraviolett-Absorption von Ferrichloridlösungen in mit HCl gesättigtem Alkohol, Äther oder Essigester nach Hardtmann[815]).

In dem gleichen Sinne ist die Beobachtung von Meerwein[996]) zu deuten, daß die Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Ferrichlorid eine erhebliche Zunahme ihrer Acidität erfährt. Eine etwa 0,02 n-Lösung von Chlorwasserstoff in Äther färbt den Indikator p-Dimethylaminoazobenzol gelb (vgl. auch Hantzsch[825])). Setzt man der Lösung aber die ebenfalls gelb gefärbte ätherische Lösung von Ferrichlorid zu, so erfolgt augenblicklich ein Farbenumschlag nach rot und erst bei starker Verdünnung mit Äther tritt wieder Gelbfärbung ein.

Mit der Bildung von komplexen Ferrichlorwasserstoffsäuren hängt auch die von Rothe[285]) festgestellte Tatsache zusammen, daß sich das Ferrichlorid aus einer stark salzsauren Lösung durch Äther quantitativ ausschütteln läßt. Hierauf gründet sich eine vielfach angewendete Trennungsmethode des Eisens von anderen Metallen. Mylius und Hüttner[581]) bestimmten die Verteilung des Ferrichlorides zwischen Wasser und Äther in ihrer Abhängigkeit von der Chlorwasserstoffkonzentration. Die 1 g Fe entsprechende Menge Ferrichlorid wurde mit Wasser allein oder unter Zusatz von Salzsäure zu 100 ccm gelöst und mit je 100 ccm Äthyläther bei 18⁰ geschüttelt. Die ätherischen Schichten wurden dann auf ihren Eisengehalt untersucht. Dieser ist in der folgenden Tabelle in Prozent des Gesamteisens angegeben. Die Ergebnisse sind auch in Fig. B 58 veranschaulicht:

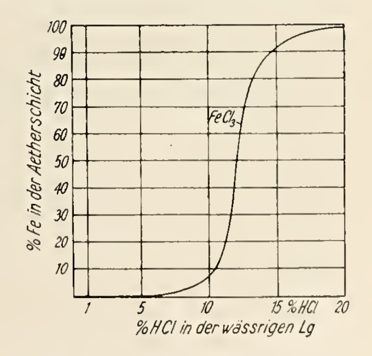


Fig. B 58. Verteilung von $FeCl_3$ zwischen wäßriger Chlorwasserstoffsäure und Äther nach Mylius und Hüttner[581]).

%-Gehalt der wäßrigen Schichte an HCl:	1	5	10	15	20
% Fe in der ätherischen Schichte:	Spur	0,1	8	92	99

Das starke Ansteigen der Aufnahme des Ferrichlorides durch den Äther bei Salzsäurekonzentrationen zwischen 10 und 22 Proz. HCl hat schon Rothe auf die Bildung einer in Äther leicht löslichen Verbindung $HFeCl_4 + aq$ zurückgeführt. Über vergebliche Versuche, die Verteilung von Ferrichlorid zwischen Wasser und Äther durch eine Formel auszudrücken vgl. Kolossowsky[904]).

b) Feste Verbindungen von $FeCl_3$ und HCl.

Im festen Zustande sind bisher mehrere Hydrate der Säure $HFeCl_4$ dargestellt worden. Die wasserfreie Säure jedoch konnte nicht erhalten werden, und es ist bemerkenswert, daß das wasserfreie Ferrichlorid im Gegensatz zu seinen Hydraten kein Chlorwasserstoffgas addiert. Nach Schwarz und Meyer[997]) entspricht dies der von Biltz[905]) aufgestellten Theorie, wonach das Wasser als starker Dipol bei der Einlagerung in ein Kristallgitter dieses aufweitet, lockert und weiteren Reaktionen zugänglich macht. In der HCl-Molekel ist das Wasserstoffatom in die Elektronenhülle des Chlorions hineingezogen, so daß eine Molekel ohne Dipolcharakter entsteht. Erst der hydratisierte Chlorwasserstoff mit dem Kation $[H_3O]^{\cdot}$, welcher ähnlich dem KCl ausgesprochenen Dipolcharakter besitzt, enthält ein echtes Chlorion, das durch die Coulombschen Anziehungskräfte vom positiven Zentralatom angezogen, d. h. in den Komplexkern eingelagert zu werden vermag.

Hydrate der Ferrichlorwasserstoffsäure.

$HFeCl_4 \cdot 2\,H_2O$ wurde von Sabatier[215, 245]) und von Engel[266]) durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf festes $FeCl_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$ dargestellt, von Roozeboom und Schreinemakers[307]) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes $FeCl_3 \cdot 2\,H_2O$, langsame Abkühlung der Schmelze und Abschleudern der Mutterlauge vom Kristallkuchen.

Der Hydrat kristallisiert in tafelförmigen rhombischen Kristallen von braungelber Farbe. Die Kristalle zeigen einen deutlichen Pleochroismus von braungelb in grünlichgelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 45,7°.

Das Hydrat **$HFeCl_4 \cdot 4\,H_2O$** wird nach Roozeboom und Schreinemakers[307]) leicht erhalten, wenn man aus Ferrichlorid-6-Hydrat auf dem Wasserbade 2 Mole Wasser verdampft und nun soviel Chlorwasserstoffgas einleitet, bis das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt ist. Beim Abkühlen auf —20° scheidet sich das Hydrat in säulenförmigen Kristallen von grünlicher Farbe ab. Der Schmelzpunkt ist —3°

$HFeCl_4\ 6\,H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Kristalle des Ferrichloridhexahydrates bei Zimmertemperatur und darauffolgendes Abkühlen auf —10 bis —20°[307]).

Die Verbindung bildet säulen- bis plattenförmige Kristalle von strohgelber Farbe und einem (instabilen) Schmelzpunkt von —6°. Wenn man sie längere Zeit auf ihrer Schmelztemperatur hält, so tritt unter Temperaturerhöhung Zerfall unter Abscheidung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ein. Dies hängt damit zusammen, daß die Schmelze des Hydrates in bezug auf das Ferrichlorid-6-hydrat übersättigt ist (vgl. unten).

Schwarz und Meyer[997]) schließen aus der Aufnahme von HCl durch verschiedene Hydrate und ihre Gemische (vgl. S. B 201) noch auf die Existenz der Hydrate $FeCl_3 \cdot 1{,}5\,HCl \cdot 4{,}5\,H_2O$ (grün, Schmelzpunkt —30°); $FeCl_3 \cdot 2\,HCl \cdot 5{,}5\,H_2O$ (hellgrün, Schmelzpunkt etwa —35°), $FeCl_3 \cdot 2{,}5\,HCl \cdot 6\,H_2O$ (gelbgrün, Schmelzpunkt —36°) und $FeCl_3 \cdot 3\,HCl \cdot 7\,H_2O$ (gelbgrün). Vollständig sichergestellt sind diese Verbindungen jedoch nicht.

Ätherate der Chloroferrisäuren vgl. S. B 172.

c) Gleichgewichte im System $FeCl_3$ — HCl — H_2O:

Die Gleichgewichtsverhältnisse in diesem System sind von Roozeboom und Schreinemakers[307]) eingehend untersucht worden. Es wurden Lösungen bis zu einem Maximalgehalt von 42 Mol. HCl und 60 Mol. $FeCl_3$ auf 100 Mole H_2O in Betracht gezogen.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurden in der Originaluntersuchung rechteckige Koordinaten verwendet, während Schreinemakers später in dem

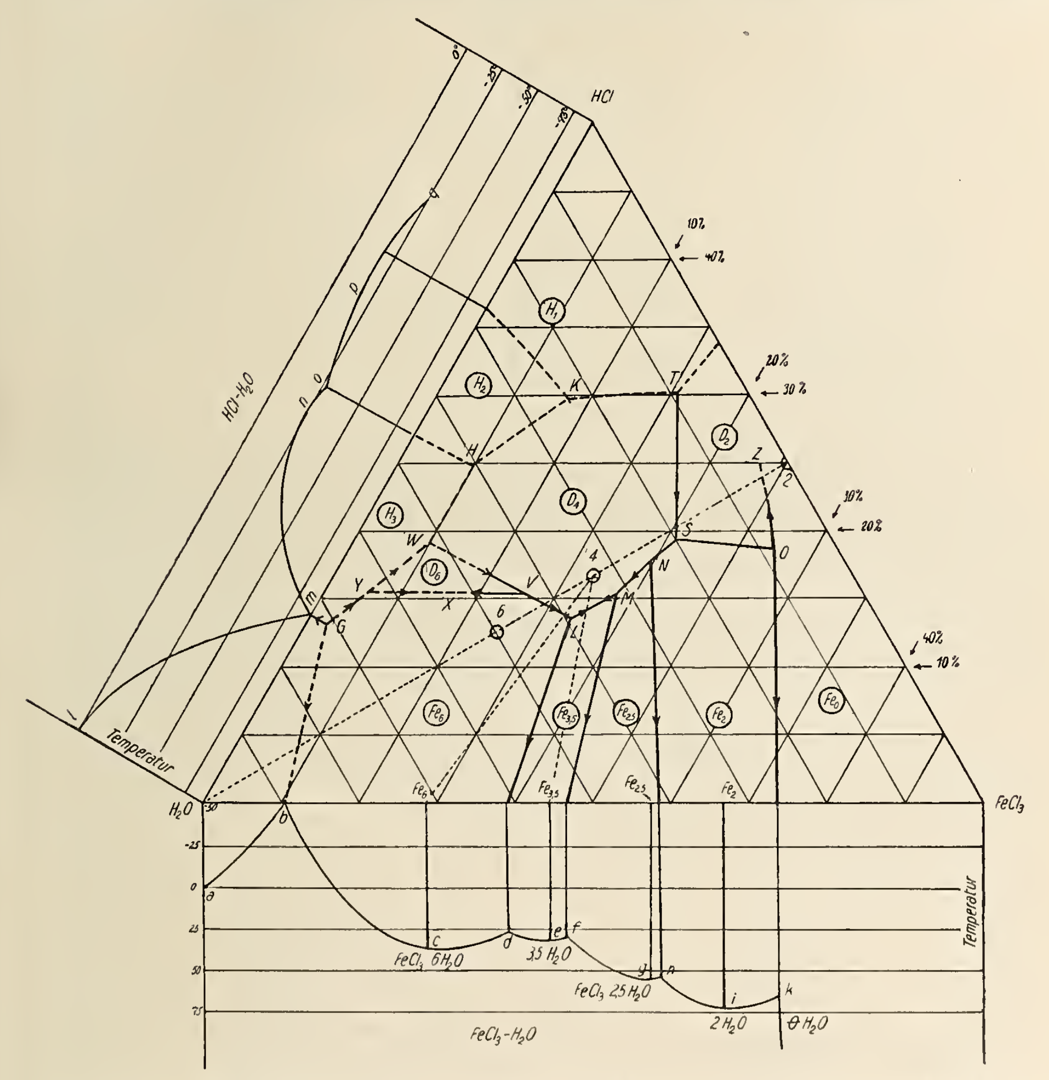


Fig. B 59. System $FeCl_3$—HCl—H_2O nach Roozeboom und Schreinemakers[307]).

Bakhuis Roozeboomschen Werk „Die heterogenen Gleichgewichte" III, 1, Seite 175 (1911) Dreieckskoordinaten benutzte, die ihrer größeren Übersichtlichkeit wegen auch hier in Fig. B 59 verwendet sind.

Von den drei binären Systemen, die das ternäre System $FeCl_3$—HCl—H_2O umgrenzen, ist das erste $FeCl_3$—HCl so gut wie unbekannt. Man weiß nur, daß trockenes $FeCl_3$ HCl nicht absorbiert (s. oben). Das System HCl—H_2O ist mehrfach untersucht worden und seine wichtigsten Daten sind in der folgenden Tabelle und in

Fig. B 59 (Randdiagramm) wiedergegeben. Das binäre System $FeCl_3—H_2O$ ist von Bakhuis Roozeboom genau untersucht und früher (S. B 175ff.) beschrieben worden. Seine wichtigsten Punkte sind in der nachstehenden Tabelle nochmals zusammengestellt (Randdiagramm). Charakteristisch für diese beiden Systeme ist es, daß alle darin vorkommenden Verbindungen kongruent schmelzen.

Die binären Randsysteme. (Abkürzungen s. S. B 201.)

$FeCl_3—H_2O$				$HCl—H_2O$			
Punkt	Charakter des Punktes	Temp.	Mol-Proz. der Lösg.	Punkt	Charakter des Punktes	Temp.	Mol.-Proz. der Lösg.
a	Smp. H_2O	0°	0	l	Smp. H_2O	0	—
b	Eut. $H_2O—Fe_6$	—55	5,2	m	Eut. $H_2O—H_3$	—86	13,8
c	Smp. Fe_6	37,5	14,3	n	Smp. H_3	—24,9	25,0
d	Eut. $Fe_6—Fe_{3,5}$	27,4	19,5	o	Eut. $H_3—H_2$	—27,5	27,8
e	Smp. $Fe_{3,5}$	32,5	22,2	p	Smp. H_2	—17,7	33,3
f	Eut. $Fe_{3,5}—Fe_{2,5}$	30	23,2	q	Eut. $H_2—H_1$	—23,2	40,0
g	Smp. $Fe_{2,5}$	56	28,6				
h	Eut. $Fe_{2,5}—Fe_2$	55	28,8				
i	Smp. Fe_2	73,5	33,3				
k	Eut. $Fe_2—Fe_0$	66	36,8				

In der Fig. B 59 sind die ternären Gleichgewichte des Systems $FeCl_3—HCl—H_2O$ im mittleren Dreieck zur Darstellung gebracht. Dies Dreieck ist die Aufsicht von oben oder die Projektion eines Raummodelles, in dem die Konzentrationen durch die drei Senkrechten auf die Seiten des Dreiecks, die Temperatur senkrecht zur Konzentrationsebene dargestellt werden. Es kommen also in dieser Darstellung Temperaturunterschiede nicht zum Ausdruck. Die Konzentrationen sind in Molekularprozenten der drei Komponenten angegeben. Experimentell bestimmte Linien sind ausgezogen, während die nur hypothetischen Linien gestrichelt sind. Alle invarianten Punkte sind — soweit bestimmt — im richtigen Maßstabe dargestellt, dagegen sind ihre Verbindungslinien einigermaßen willkürlich gezogen; die genaue Lage derselben muß den Daten der Originalabhandlung entnommen werden. Bei dieser Darstellung fallen die binären Systeme ganz auf die drei Seiten des Dreiecks. Der größeren Anschaulichkeit wegen sind die t-x-Diagramme der beiden bekannten Systeme neben die betreffenden Dreieckseiten gezeichnet, wodurch man sich von der Krümmung und dem Verlauf der einzelnen Dreiecksflächen eine Vorstellung machen kann; hierzu denkt man sich am besten diese Diagramme in Vertikalebenen auf den Dreiecksseiten aufgestellt. Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Temperatur zu geben, sind auf die Grenzlinien Pfeile gezeichnet, deren Richtung steigende Temperatur bedeutet. Es ist noch zu bemerken, daß die Figur nur einen Teil des Gesamtsystems zur Darstellung bringt.

Jeder Teilfläche des Dreiecks entspricht eine feste Phase, die innerhalb dieser Fläche im stabilen Gleichgewicht mit ternären Lösungen ist. Die in Kreise eingeschlossenen Bezeichnungen (s. unten) geben die Natur der festen Phasen an. Die zwischen zwei Flächen verlaufenden Grenzlinien entsprechen den Gleichgewichten der beiden angrenzenden festen Phasen mit Lösungen. Die Schnittpunkte der Kurven entsprechen invarianten Punkten, in denen drei feste Phasen neben Lösung bestehen. Hierbei kann es sich entweder um eutektische Punkte handeln (wenn auf allen drei von einem Punkt ausgehenden Linien die Temperatur

steigt) oder um Umwandlungspunkte (wenn Linien mit steigender und fallender Temperatur von ihm ausgehen). Die Kurvenzüge entsprechen demnach monovarianten, die Flächen divarianten Gleichgewichten. In diesem ternären System treten als feste Phasen auf:

H_2O (Eis) — $HCl \cdot 1\, H_2O(H_1)$ — $HCl \cdot 2\, H_2O(H_2)$ und $HCl \cdot 3\, H_2O(H_3)$ — $FeCl_3(Fe_0)$ — $FeCl_3 \cdot 2\, H_2O(Fe_2)$ — $FeCl_3 \cdot 2{,}5\, H_2O(Fe_{2,5})$ — $FeCl_3 \cdot 3{,}5\, H_2O(Fe_{3,5})$ und $FeCl_3 \cdot 6\, H_2O(Fe_6)$.

Außer diesen Verbindungen, die bereits in den binären Systemen vorhanden sind und demnach die Randzonen des Dreiecks bilden, treten im ternären System neu auf die ternären Doppelsalze: $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 2\, H_2O(D_2)$ — $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 4\, H_2O(D_4)$ — $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 6\, H_2O(D_6)$. Diese Verbindungen nehmen die Mitte des Dreiecks ein, und da sie sich nur im Wassergehalt unterscheiden, während das Verhältnis $FeCl_3$: HCl bei allen konstant ist, so müssen die drei Punkte, die ihre Zusammensetzung darstellen, auf einer geraden Linie liegen, die punktiert eingezeichnet ist (H_2O, 6,4,2). Da der Punkt, welcher der Zusammensetzung eines Doppelsalzes entspricht, nur bei D_4 im Felde von D_4 liegt, während bei D_2 und D_6 die Zusammensetzung außerhalb der entsprechenden Doppelsalzfelder liegt, so können D_2 und D_6 nicht stabil kongruent schmelzen, während dies bei D_4 möglich ist. — Aus dieser Figur ist nun mit Hilfe der in den Kreisen eingeschriebenen Bezeichnungen die Bedeutung jeder einzelnen Fläche und damit das Existenzgebiet jeder festen Phase abzulesen. Die folgende Tabelle enthält überdies noch sämtliche Koordinaten der Eckpunkte aller Flächen, nämlich die Temperatur und die Zusammensetzung der gesättigten Lösung jedes Punktes, sowie auch die drei in jedem Punkt nebeneinander beständigen Phasen. Die zwei festen Phasen, die mit den Lösungen der Grenzlinien im Gleichgewicht sind, ergeben sich unmittelbar aus der Bezeichnung der benachbarten Flächenstücke. Über die beim Übergang von einer Fläche auf die andere stattfindenden Umwandlungsreaktionen vergleiche die Originalarbeit von Bakhuis Roozeboom und Schreinemakers[307]), sowie das oben angeführte Werk des ersten.

Invariante Punkte des ternären Systems $FeCl_3$—HCl—H_2O.

Punkt	Feste Phasen	Temperatur	Molproz. HCl	Molproz. $FeCl_3$
G	Eis, Fe_6, H_3		12,9	1,3
Y	H_3, Fe_6, D_6		15,5	2,9
W	H_3, D_6, D_4		19,1	4,85
H	H_3, H_2, D_4		24,6	4,9
K	H_2, H_1, D_4		29,6	8,85
T	H_1, D_4, D_2		30,0	15,5
V	Fe_6, D_4, D_6	— 13	15,6	12,5
L	Fe_6, $Fe_{3,5}$, D_4	— 7,5	13,5	16,6
M	$Fe_{3,5}$, $Fe_{2,5}$, D_4	— 7,3	15,2	18,9
N	$Fe_{2,5}$, Fe_2, D_4	— 16	17,7	19,9
S	Fe_2, D_2, D_4	— 27,5	19,3	20,6
O	Fe_2, Fe_0, D_2	29	18,4	27,2

Als Ergänzung der Untersuchungen von Roozeboom und Schreinemakers kann in gewissem Sinne eine Arbeit von Schwarz und Meyer[997]) betrachtet werden, in welcher die von den $FeCl_3$-Hydraten und ihren Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (meist —30, —40 und —50°) aufgenommenen HCl-mengen

tensimetrisch bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Fig. B 60 graphisch dargestellt.

Gemische der angegebenen Zusammensetzung wurden bei verschiedenen Drucken (Abszisse) und Temperaturen mit HCl-gas behandelt, wobei sie die als Ordinate angeschriebenen Mole HCl aufnahmen. Die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung bei der Druckänderung des Chlorwasserstoffes in den Kurven II, III, IV und V deuten die Verfasser auf das Vorhandensein der S. B 198 angeführten Verbindungen. Ein sicheres Kriterium wäre dies allerdings nur, wenn es sich um binäre Systeme handelte. Zur Sicherstellung der Existenz der vermuteten Hydrate müssen noch andere Methoden herangezogen werden.

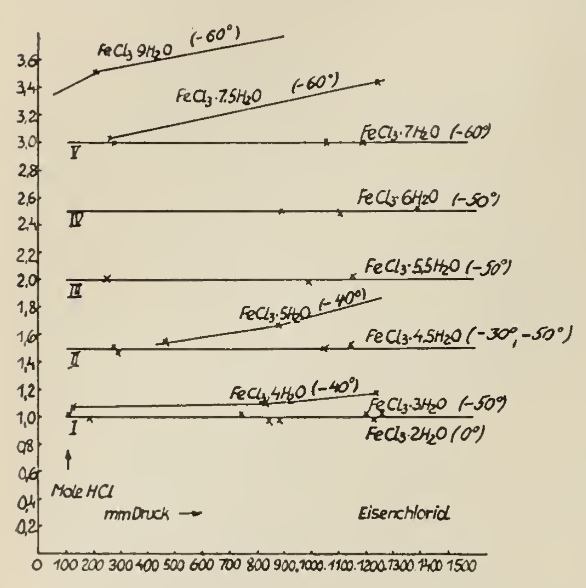


Fig. B 60. System $FeCl_3$—HCl—H_2O nach Schwarz und Meyer[997]).

Auf der Kurve I, die dem Molverhältnis 1 $FeCl_3$: 1 HCl entspricht, liegen die von Roozeboom und Schreinemakers festgestellten Verbindungen $HFeCl_4 \cdot 2H_2O$ und $HFeCl_4 \cdot 4H_2O$. Das Hydrat $HFeCl_4 \cdot 6H_2O$ kann hier nicht in Erscheinung treten, da die Isotherme bei —50° aufgenommen wurde, wo das Ferrichloridhexahydrat 2,5 Mole HCl anlagert (Kurve IV). Aus Kurve I könnte man schließen, daß auch ein Hydrat $HFeCl_4 \cdot 3H_2O$ existiert, was aber dem Befund von Roozeboom und Schreinemakers widerspricht.

Verbindungen von $FeCl_3$ mit Chloriden

(Salze der Chloroferrisäuren.)

Diese Doppelverbindungen sind in großer Zahl bekannt. Sie entsprechen meist der Formel 2 MeCl · $FeCl_3 \cdot H_2O$ und sind wahrscheinlich als Pentachloroaquo-ferriate $\left[Fe^{Cl_5}_{H_2O}\right]Me_2$ zu betrachten. Außerdem finden sich die Typen $[FeCl_6]R^I_3$, $[FeCl_7]R^I_4$, $[FeCl_4]R^I$, die beiden letzten vorwiegend unter den organischen Verbindungen.

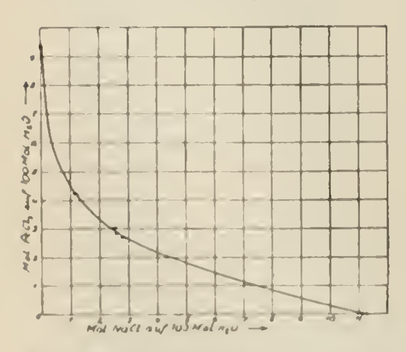


Fig. B 61. System $FeCl_3$—NaCl—HO_2 bei 21° nach Hinrichsen und Sachsel[419]).

Ein Natriumferrichlorid soll sich nach Deville[91]) beim Erhitzen von wasserfreiem Ferrichlorid mit Natriumchlorid bilden. Neumann[257]) vermochte das Salz aus Lösungen nicht zu erhalten. Nach den Untersuchungen von Hinrichsen und Sachsel[419]) über die Löslichkeiten im System NaCl—$FeCl_3$—H_2O existiert in dem Temperaturbereiche zwischen 10 und 40° kein Doppelsalz zwischen Natriumchlorid und Ferrichlorid, vielmehr bilden die beiden Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen (vgl. Fig. B 61, s. auch Remy und Rothe[946]).

Kaliumferrichlorid, $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ bzw. $\left[Fe^{Cl_5}_{H_2O}\right] K_2$ kommt als Erythrosiderit und gemischt mit dem Ammoniumsalz als Kremersit in Fumarolen vor[666] [683]. Das Salz wird durch Einengen der mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der Komponenten gewonnen[38] [310] (Näheres s. unten.) Nach Neumann[257] verfährt man zur raschen Darstellung dieses Doppelsalzes und anderer analoger Verbindungen zweckmäßig so, daß man sehr viel Ferrichlorid in rauchender Salzsäure unter Erwärmen löst und in die heiße Lösung das Chlorid des Metalles, welches ein Doppelsalz geben soll, einträgt. Nach dem Erkalten fällt die gewünschte Verbindung sofort in schönen Kristallen aus. Hensgen[199] erhielt das Kaliumsalz auch durch Übersättigung von Kaliumeisenalaun mit gasförmigem Chlorwasserstoff.

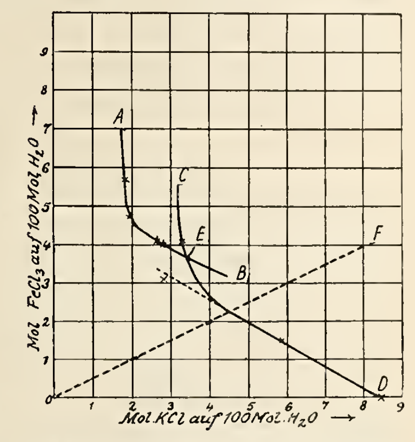


Fig. B 62. System $FeCl_3$-KCl-H_2O bei 21° nach Hinrichsen und Sachsel[419].

Das Salz bildet kurze Prismen (Walden[310]), Tafeln (Hensgen), oktaeder- bzw. rhombendodekaederähnliche Kristalle (Neumann). Nach Walden und Fritzsche[38] besitzt es gelbrote, nach Neumann rotbraune Farbe; hygroskopisch. Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum vgl. [1168].

Hinrichsen und Sachsel[419] bestimmten die Löslichkeitsisotherme der Gemische von Kaliumchlorid und Ferrichlorid bei 21°. Die Versuche (Fig. B 62) zeigen, daß nur ein Doppelsalz auftritt. Die Isotherme besteht aus zwei Ästen, von denen der eine (AB) dem Doppelsalze $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$, der andere (CD) $FeCl_3$-KCl-Mischkristallen entspricht. Da OF (1 $FeCl_3$:2 KCl) die Löslichkeitslinie AB nicht scheidet, so befindet sich das Doppelsalz bei 21° im Umwandlungsintervall; dies erklärt mehrere ältere Angaben [38] [310] [257], wonach es durch Wasser zersetzt wird, sich also aus reinem Wasser nicht umkristallisieren läßt

System $FeCl_3$-KCl-H_2O.
Isothermen bei 0°, 25°, 35° und 60° nach Malquori (gekürzt).
(D = $FeCl_3 \cdot 2\,KCl \cdot H_2O$.)

Temperatur	Zusammensetzung nach Gewichts-Prozenten Lösung KCl	$FeCl_3$	Feste Phasen	Temperatur	Zusammensetzung nach Gewichts-Prozenten Lösung KCl	$FeCl_3$	Feste Phasen
0°	21,60	—	KCl	35°	27,80	—	KCl
	10,19	16,38	Mischkrist.		14,02	29,21	KCl
	6,53	27,28	Mischkrist.		13,31	36,02	KCl + D.
	6,03	35,67	Mischkrist. + D.		5,05	45,94	D.
	2,85	38,55	D.		2,35	57,53	D.
	1,07	42,53	D. + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$		1,65	73,03	D. + $FeCl_3 \cdot 2,5H_2O$
	—	42,66	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$		—	73,79	$FeCl_3 \cdot 2,5H_2O$
25°	26,02	—	KCl	60°	31,30	—	KCl
	14,99	22,14	KCl		14,41	36,78	KCl + D.
	11,97	35,88	KCl + D.		3,10	61,70	D.
	5,65	43,02	D.		1,90	77,13	D. + $FeCl_3 \cdot 2H_2O$
	1,22	49,33	D. + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$		—	78,86	$FeCl_3 \cdot 2\,H_2O$
	—	49,76	$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$				

und zu seiner Bildung einen Überschuß von $FeCl_3$ erfordert. — Die von Hinrichsen und Sachsel[419]) angegebene „Bildungstemperatur 22°" ist mit ihren Löslichkeitsbestimmungen nicht in Einklang zu bringen. Malquori[1078]) untersuchte die Gleichgewichtsverhältniss eim System KCl-$FeCl_3$-H_2O bei 0, 25, 35 und 60°. Die Ergebnisse sind in der auf S. B 203 stehenden Tabelle und in den Fig. B 63, 64 wiedergegeben. Wie besonders aus den Kurvenbildern zu entnehmen ist, erweitert sich das Existenzgebiet des Doppelsalzes $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ mit steigender Temperatur. Neben diesem Doppelsalz treten nach Malquori bei 25° und darüber als Bodenkörper nur die Hydrate von $FeCl_3$ und reines KCl auf. Mischkristalle konnten nur bei 0° beobachtet werden (vgl. Tabelle S. B 203).

Über das System $FeCl_3$—KCl—HCl—H_2O vgl. Malquori[1139]).

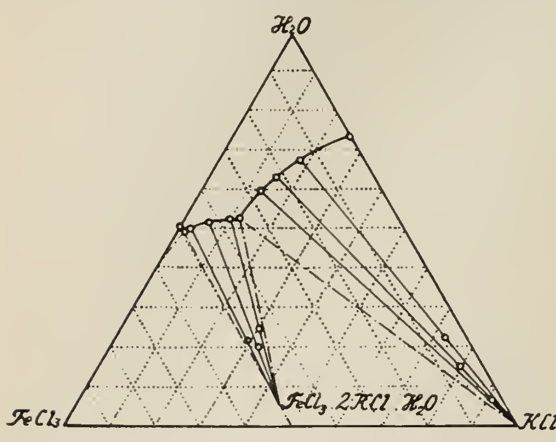


Fig. B 63. System $FeCl_3$—KCl—H_2O bei 25° nach Malquori[1078]).

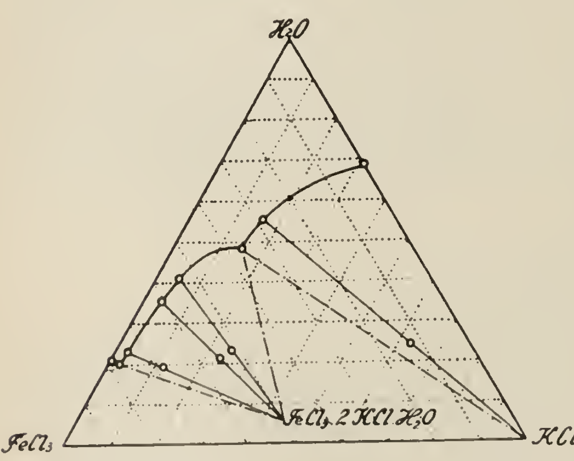


Fig. B 64. System $FeCl_3$—KCl—H_2O bei 60° nach Malquori[1078]).

Rubidiumferrichlorid, $Rb_2FeCl_5 \cdot H_2O$ kann ebenso wie das Kaliumsalz erhalten werden. Kleine Prismen oder Rhombendodekaeder, röter als das Kaliumsalz und nicht hygroskopisch. Die Verbindung läßt sich aus Wasser nicht umkristallisieren [257]) [310]).

Godeffroy[193a]) beschreibt eine Verbindung $3\,RbCl \cdot FeCl_3$, die aber nach Walden[310]) nicht existiert.

Von **Cäsiumferrichloriden** sind drei Salze bekannt:

$CsFeCl_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ entsteht nach Walden[310]) durch Einengen einer Lösung, welche 50 g CsCl und 180 g $FeCl_3$ enthält. Der Wassergehalt der Verbindung ist nicht sicher, da sie sehr hygroskopisch ist; dünne, gelbe Nadeln, an der Luft rasch rot werdend.

$Cs_2FeCl_5 \cdot H_2O$ wurde von Lehmann[233]) und von Walden[310]) aus einer Lösung von 50 g CsCl und 3 g $FeCl_3$ erhalten. Nach der Löslichkeitslinie von Hinrichsen und Sachsel (s. unten) ist ein höherer $FeCl_3$-gehalt zweckmäßiger. Es ist tiefer rot als die vorhergehenden Salze, nicht hygroskopisch und wird von Wasser nicht zersetzt. K-Röntgenabsorptionsspektrum vgl. [1168]).

$Cs_3FeCl_6 \cdot H_2O$ wurde von Walden[310]) aus 50 g CsCl und 0,5—2,5 g $FeCl_3$ erhalten. Büschelförmig angeordnete Prismen von orangegelber Farbe; Löslichkeit s. unten.

Nach einer von Hinrichsen und Sachsel[419]) durchgeführten Untersuchung des Systems CsCl—$FeCl_3$—H_2O existieren bei 21° nur die beiden Verbindungen

$Cs_2FeCl_5 \cdot H_2O$ (I) und $Cs_3FeCl_6 \cdot H_2O$ (II). Längs des Astes AC (Fig. B 65) kristallisiert die Verbindung I, von D bis B die Verbindung II. Mischkristalle zwischen Ferrichlorid und Cäsiumchlorid existieren im Gegensatz zu den Systemen mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid nicht. Es genügt der Zusatz von nur 0,1 Mol der einen Komponente zur gesättigten Lösung der anderen, um die Entstehung des entsprechenden Doppelsalzes zu bewirken, so daß auf dem Diagramm die Zweige für Sättigung an CsCl und $FeCl_3$ nicht erkennbar werden. Hinrichsen-Sachsels Angaben über „Bildungstemperatur" sind unverständlich und im Widerspruch mit ihren eigenen Löslichkeitsmessungen.

Über die Eigenschaften der Cäsiumferrichloride vgl. auch Ducloux[865]).

Ammoniumferrichloride: Von den in der Literatur beschriebenen vier Salzen sind nur zwei sichergestellt, nämlich die Verbindungen $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ und NH_4FeCl_4. Mohr[350]) glaubte ein von Schroeder van der Kolk[297]) zuerst beobachtetes und als Hydrat von $FeCl_3$ angesprochenes Produkt (Würfel) bei den Untersuchungen im System $FeCl_3$—NH_4Cl—H_2O als $NH_4Cl \cdot 2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$ deuten zu müssen, das aber nach Clendinnen[826]) nicht existiert; dieser vermutet dagegen die Existenz des Salzes $NH_4Cl \cdot 4\,FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, das aber in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte (s. unten).

$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ bzw. $\left[Fe\begin{smallmatrix}Cl_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right](NH_4)_2$ wurde von Fritzsche[38]), Neumann[257]), Walden[310]) aus dem Lösungsgemisch der Komponenten gewonnen; zur Darstellung löst Mohr[420]) 100 g NH_4Cl und 390 g $FeCl_3 \cdot 6$ aq heiß in 100 g H_2O und läßt bei 15° kristallisieren. Granatrote, rhombische, oktaederähnliche Kristalle; sehr hygroskopisch. Schmelzpunkt: 234°—235°[946]). Die magnetische Suszeptibilität wurde von Feytis[575]) zu $\chi \cdot 10^6 = +45$ bestimmt. Lösungsgleichgewichte s. S. B 206ff.

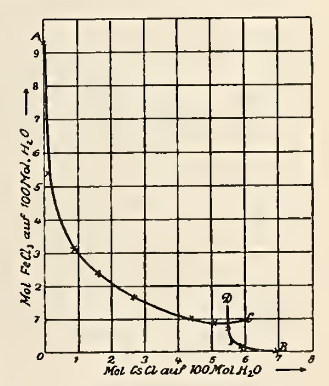


Fig. B 65.
System $FeCl_3$—CsCl—H_2O bei 21° nach Hinrichsen und Sachsel[419]).

Genth[97]) gibt an, daß das rote Ammoniumdoppelsalz beim Erwärmen in gelbe Nadeln (Anhydrid?) übergeht; Lehmann und Neumann[257]) konnten die zweite Form nicht erhalten.

NH_4FeCl_4 wurde von Mohr[350]) durch Eindunsten einer Lösung von 4 g NH_4Cl und 100 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ bei 55°—60° erhalten. Es bildet olivenbraune lange Kristallnadeln, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörend, mit Pleochroismus grünlich-braungelb-rotgelb. An der Luft werden die Kristalle infolge Umwandlung in das vorhergehende Salz oberflächlich sehr bald rot. Der Schmelzpunkt liegt bei 297°, der Siedepunkt bei ca. 386°[747]). Lösungs- und Schmelzgleichgewichte s. unten u. S. B 206ff.

Ebenso wie mit Kaliumchlorid bildet das Ferrichlorid auch mit Ammoniumchlorid außer den Doppelsalzen Mischkristalle. Diese sind schon aus den Schriften des Pseudo-Bas. Valentinus als **Eisensalmiak** oder eisenhaltige Salmiakblumen bekannt. Die Mischkristalle treten meist in regulären Würfeln auf, die größer und besser ausgebildet sind, als die des reinen NH_4Cl und je nach dem Eisengehalt farblos, gelbbraun bis bräunlichrot gefärbt erscheinen. Sie zeigen vielfach deutliche Doppelbrechung und starken Pleochroismus und sind aus diesem Grunde eingehend untersucht worden[219]) [286]) [420]). Die Mischkristalle bestehen stets der Hauptsache nach aus Ammoniumchlorid (Eisengehalt s. Tab. S. B 207). Über die Form, in welcher das Eisen in den Kristallen auftritt, besteht noch keine Klarheit. Einige Autoren nehmen an, daß das Doppelsalz $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ der beimengende Bestandteil

sei (Lehmann[219]), Retgers[286]), Mohr[420])). Andere sehen das Ferrichlorid oder ein Hydrat desselben als den beimengenden Bestandteil an (Roozeboom[287]), Schroeder van der Kolk[297])). Nach Ritzel[705]) sollen Absorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle spielen (vgl. ferner [686]) [1034])).

Das **System $FeCl_3$—NH_4Cl** wurde von Hachmeister[747]) nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Aus seinen Versuchen ergibt sich, daß bei höherer Temperatur nur ein Doppelsalz existiert, nämlich $NH_4Cl \cdot FeCl_3$. Aus Fig. B 66 ist zu entnehmen, daß der Schmelzpunkt des Ferrichlorides A (etwa 300°) durch Zusatz von Ammoniumchlorid zunächst bis auf 221° (B) erniedrigt wird; von hier steigt die Schmelzlinie steil bis zum Schmelzpunkt der Verbindung $NH_4Cl \cdot FeCl_3$ (C) an, um dann wieder zu einem Eutektikum bei 235° (D; 62 Mol-Proz. NH_4Cl) abzufallen. Von D bis E erstreckt sich die Erstarrungslinie von NH_4Cl, die bei E die Siedelinie F E G H schneidet, so daß Gemenge mit mehr als 70 Proz. NH_4Cl sich nicht mehr verflüssigen, sondern verdampfen. Die Siedekurve zeigt ein ausgeprägtes Maximum, welches der Verbindung $NH_4Cl \cdot FeCl_3$ entspricht, die demnach auch in der Schmelze unverändert vorhanden ist.

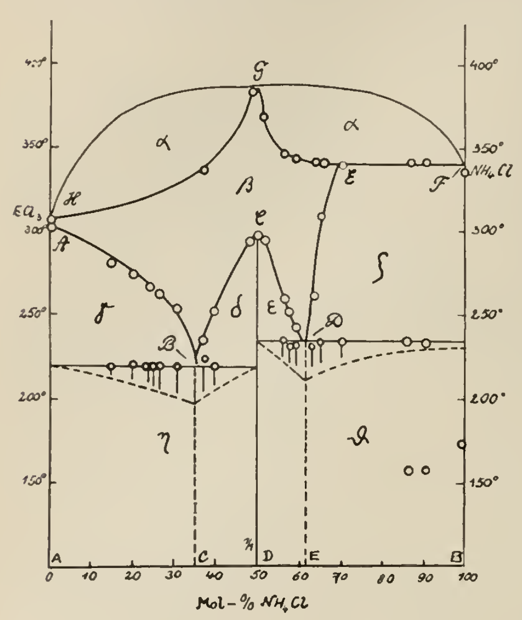


Fig. B 66. Konzentrations-Temperatur-Diagramm $FeCl_3$—NH_4Cl nach Hachmeister[747]).

Die Gleichgewichtsverhältnisse in dem System NH_4Cl—$FeCl_3$—H_2O wurden wiederholt untersucht. Roozeboom[287]) bestimmte die Löslichkeitsisotherme bei 15°, Mohr[420]) dehnte die Untersuchung auf die Temperaturen von 25, 35 und 45° aus, Clendinnen[826]) schließlich arbeitete bei 25 und 60°. Die von ihm erhaltenen Resultate sind in den beigegebenen Tabellen und in den Figuren B 67, 68 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die von Roozeboom und Mohr festgestellten invarianten Punkte beigefügt.

Invariante Punkte im System $FeCl_3$—NH_4Cl—H_2O bei 15°—45°.

Abkürzungen: R. = Roozeboom, M. = Mohr, C. = Clendinnen.

Punkt	Feste Phasen	Temperat.	Autor	100 g Lösung enthalten g NH_4Cl	g $FeCl_3$
F	Mischkristalle, $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$	15°	R.	12,63	33,05
		25	M.	15,41	31,84
		25	C.	16,63	30,45
		35	M.	17,84	30,40
		45	M.	20,45	28,75
G	$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	15	R.	2,09	46,23
		25	M.	2,32	48,05
		25	C.	2,29	49,50
		35	M.	1,89	53,03

System $FeCl_3$—NH_4Cl—H_2O,
Isothermen bei 25° und 60° nach Clendinnen (gekürzt).

Temp.	Dichte	Zusammensetzung nach Gew.-Proz. Lösung NH_4Cl	Lösung $FeCl_3$	Rückstand NH_4Cl	Rückstand $FeCl_3$	Feste Phasen (Vgl. Fig. B 67 u. B 68)
25°	1,132	24,14	7,64	87,22	2,57	Mischkristalle AB
	1,228	18,54	19,27	81,71	5,91	
	1,327	16,05	28,97	84,36	7,36	
	1,358	16,63	30,45	31,31	46,27	B und C
	1,356	15,59	31,61	33,65	51,93	Mischkristalle CD
	1,412	8,70	38,10	29,65	51,41	(Doppelsalz $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$?)
	1,513	2,93	47,63	32,11	55,25	
	1,536	2,29	49,50	3,27	55,87	D und $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,1,6)
	1,525	1,30	48,80	0,73	53,60	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
60°	1,133	31,37	7,75	79,14	3,21	Mischkristalle AB
	1,268	25,40	22,95	72,34	9,45	
	1,298	24,73	25,78	38,53	42,82	B und C
	1,310	22,49	27,47	35,13	51,36	Mischkristalle CD
	1,499	5,74	47,41	30,67	54,45	(Doppelsalz $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$?)
	1,639	8,85	65,08	23,18	60,55	
	1,643	9,51	65,20	16,61	63,56	D und $NH_4Cl \cdot FeCl_3$ (1,1,0)
	—	9,48	65,40	24,21	62,73	
	1,620	8,57	65,70	14,49	69,10	$NH_4Cl \cdot FeCl_3$ (1,1,0)
	1,695	2,48	71,90	12,65	73,64	
	1,745	1,57	75,37	9,99	75,14	
	—	1,15	76,31	3,55	77,54	$NH_4Cl \cdot 4FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1,4,6)
	—	0,25	78,10	—	—	
	—	0,18	78,20	1,12	79,20	1,4,6 und 0,1,2
	1,798	—	78,42	—	—	$FeCl_3 \cdot 2H_2O$ (0,1,2)

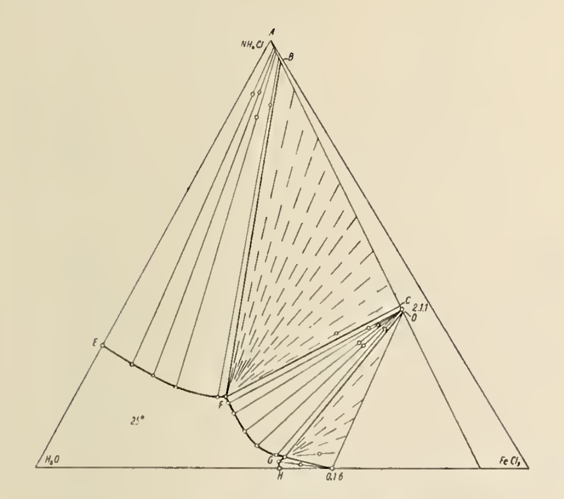


Fig. B 67. System $FeCl_3$—NH_4Cl—H_2O bei 25° (Gew.—%) nach Clendinnen[826].

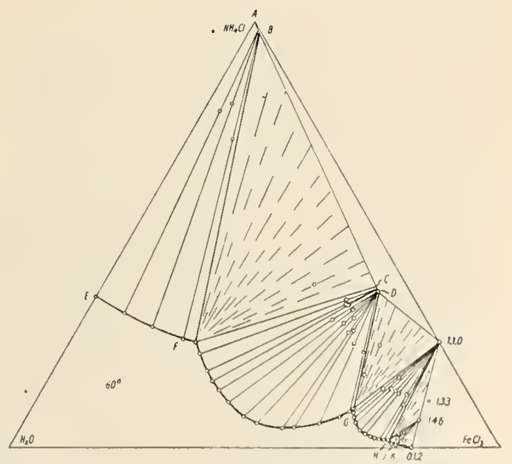


Fig. B 68. System $FeCl_3$—NH_4Cl—H_2O bei 60° (Gew.—%) nach Clendinnen[826].

Die oben erwähnten Mischkristalle treten in Lösungen auf, die reich an Ammoniumchlorid sind (Kurvenstück EF). Ihr Gehalt an $FeCl_3$ ist aus der Tabelle zu entnehmen. Nach Roozeboom und Mohr kann der $FeCl_3$-Gehalt bis auf Bruchteile eines Prozentes sinken. Übrigens treten selbst unter ganz gleichartigen Verhältnissen sehr große Schwankungen im Eisengehalt auf. Clendinnen fand

in mehreren Proben der Mischkristalle für das Molverhältnis $FeCl_3 : H_2O$ die Werte 1:3,0—5,6, wogegen Roozeboom das Verhältnis 1:4 und Mohr 1:3,5 festgestellt hatten. Die Bestimmung dieses Molverhältnisses hat ein gewisses Interesse zur Entscheidung der Frage, von welcher Art der Gemengebestandteil des Ammoniumchlorides in den Mischkristallen ist. Die sichere Ermittlung des Molverhältnisses macht aber, wie sich schon aus den großen Unterschieden in den Befunden ergibt, Schwierigkeiten, denn es ist kaum möglich, die Kristalle von anhängender Mutterlauge oder hygroskopischem Wasser vollständig zu befreien. Schon 1 Proz. adhärierter Mutterlauge genügt aber, um das Molverhältnis auf 1:1 herabzudrücken und Clendinnen kommt mit Retgers zu dem Ergebnis, daß diesem Verhältnis die größte Wahrscheinlichkeit zukommt.

Längs der Kurve FG soll nach Roozeboom und Mohr das Doppelsalz $2\,NH_4Cl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$ (Molverhältnis 2:1:1) den stabilen Bodenkörper bilden.

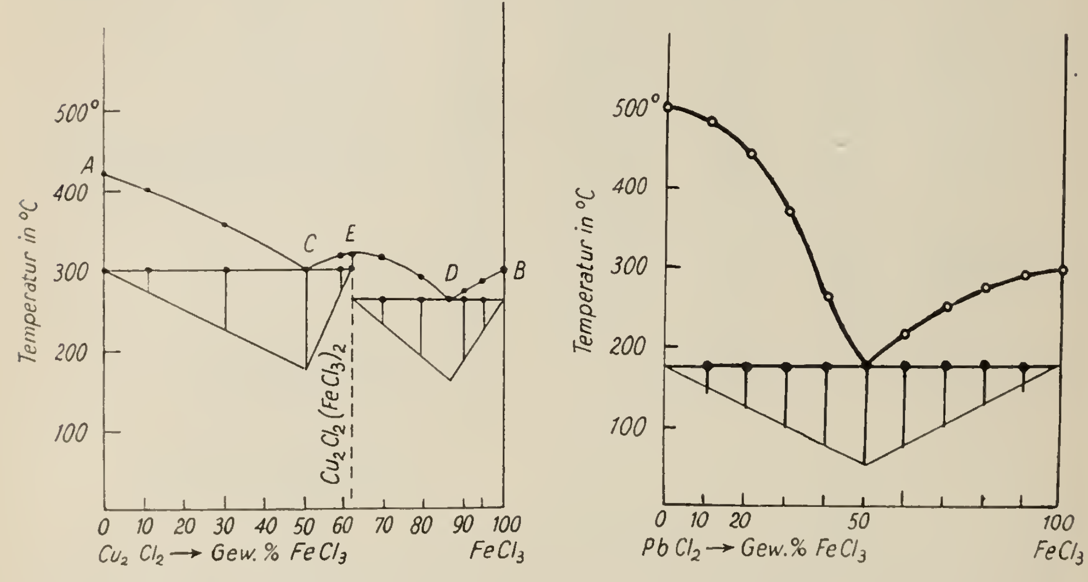


Fig. B 69. Konzentrations-Temperaturdiagramm $FeCl_3$—Cu_2Cl_2 nach Herrmann[576]).

Fig. B 70. Konzentrations-Temperaturdiagramm $FeCl_3$—$PbCl_2$ nach Herrmann[576]).

Clendinnen fand mittels der Restmethode von Schreinemakers[298]), daß die Zusammensetzung des Bodenkörpers in diesem Gebiete tatsächlich nahezu dem angegebenen Molverhältnis entspricht. Doch bestehen geringe Differenzen in der Zusammensetzung, denn die Linien, welche durch die zusammengehörigen Punkte der Lösung und des Niederschlages gezogen werden, schneiden sich, wie aus den Abbildungen hervorgeht, nicht in einem Punkte, sondern enden auf der Linie CD. Clendinnen schließt daraus, daß das Doppelsalz $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ in Wirklichkeit nicht existiert, sondern daß in diesem Konzentrationsgebiet Mischkristalle von einer dem Doppelsalz ähnlichen Zusammensetzung auftreten. Doch ist wahrscheinlicher, daß das Doppelsalz, wie auch Mohr[420]) gefunden hatte, geringe Mengen seiner Komponenten in fester Lösung aufnehmen kann.

Aus gesättigten Lösungen, die weniger als 2,29 Proz. NH_4Cl enthalten, kristallisiert bei 25° das Ferrichloridhexahydrat (GH in Fig. B 67).

Bei 60° sind die Verhältnisse für die Lösungen, die arm an Eisenchlorid sind (Kurven EFG) ähnlich wie bei 25°. In den eisenchloridreicheren Lösungen treten aber neue Bodenkörper auf, und zwar zunächst das Doppelsalz

$NH_4Cl \cdot FeCl_3$, das längs GH (Fig. B 68) kristallisiert. Dieses Doppelsalz ist also nur bei höherer Temperatur beständig. Bei weiterer Steigerung des Ferrichloridgehaltes soll sich das Doppelsalz $NH_4Cl \cdot 4\,FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (Kurve HJ) abscheiden. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist aber nicht sichergestellt, Mohr nimmt die Formel $NH_4Cl \cdot 2\,FeCl_3 \cdot 4\,H_2O$ an. Die Unsicherheit kommt daher, daß es bisher nicht gelang, das Salz analysenrein, frei von Mutterlauge, zu erhalten. Auch die Ermittlung der Formel nach der Restmethode von Schreinemakers versagt, denn wie aus Fig. B 68 zu entnehmen ist, könnte man nach diesem Verfahren auch auf ein Molverhältnis $NH_4Cl : FeCl_3 : H_2O = 1:3:3$ schließen. Es scheint schließlich nicht ausgeschlossen, daß der Bodenkörper überhaupt keine einheitliche Verbindung darstellt, sondern daß Mischkristalle vorliegen.

Längs JK kristallisiert reines Ferrichlorid und zwar entsprechend der hohen Temperatur wahrscheinlich als Dihydrat $FeCl_3 \cdot 2\,H_2O$ (vgl. S. B 176).

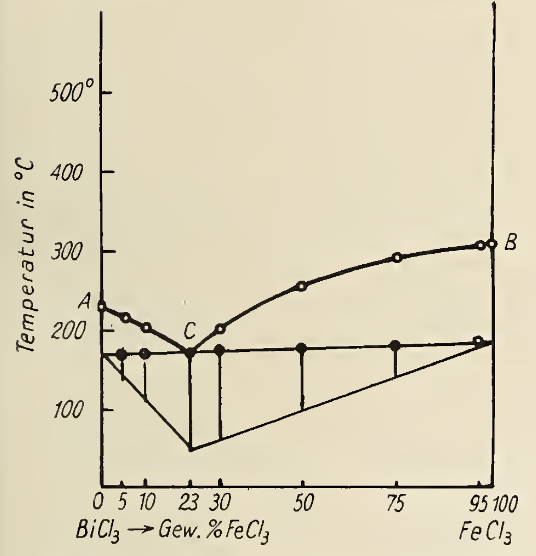


Fig. B 71. Konzentrations-Temperaturdiagramm $FeCl_3$—$BiCl_3$ nach Herrmann[576]).

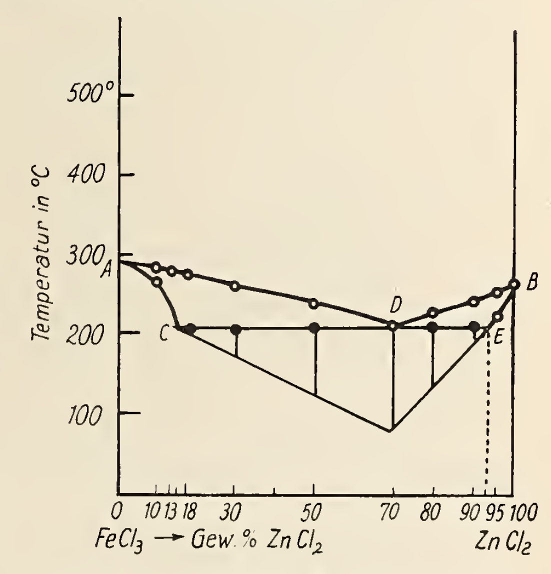


Fig. B 72. Konzentrations-Temperaturdiagramm $FeCl_3$—$ZnCl_2$ nach Herrmann[576]).

Cuproferrichlorid $CuFeCl_4$. Das Erstarrungsdiagramm im System $CuCl$-$FeCl_3$ ist von Herrmann[576]) aufgenommen worden und in Fig. B 69 wiedergegeben; es zeigt, daß sich eine Verbindung $CuFeCl_4$ (grüne Nadeln, Smp. 320°) bildet. Mit 8 Molen Kristallwasser kann das Salz in hellgrünen Nadeln durch Eindunsten einer Lösung von Cuprochlorid in Ferrichlorid gewonnen werden. Das Cuprochlorid löst sich in Ferrichloridlösung so weit, daß auf jedes Mol $FeCl_3$ $^1/_2$ Mol Cu_2Cl_2 kommt[576]).

Thalliumferrichloride: Das Salz Tl_3FeCl_5 wurde von Wöhler und Ahrens[148]) durch Eintragen von frisch gefälltem Thalliumchlorid in eine sehr stark salzsaure konzentrierte Ferrichloridlösung erhalten (vgl. auch Neumann[257])) oder durch Erhitzen von Thalliumchlorid im Ferrichloriddampf; kleine, durchscheinende rote Prismen mit lebhaftem grünen Schiller an gewissen Flächen. Es ist in trockenem Zustande luftbeständig, durch Wasser wird es sofort in die Komponenten zerlegt.

Scarpa[602]) schließt aus den Ergebnissen der thermischen Analyse des Systems $FeCl_3$—$TlCl$ auf die Existenz der Doppelsalze Tl_2FeCl_5 (Smp. 290°) und $2\,TlCl \cdot 3\,FeCl_3$. Die Existenz des letzteren ist jedoch unsicher.

Berylliumferrichlorid, $BeFeCl_5 \cdot H_2O$, orangegelbe Kristalle[257]).

Magnesiumferrichlorid, $MgFeCl_5 \cdot H_2O$, braungelbe große Kristalle, sehr hygroskopisch[257, 946]).

Ferroferrichlorid: Lefort[166]) beschreibt ein Salz von der Formel $FeCl_2 \cdot 2\,FeCl_3 \cdot 18\,H_2O$, welches beim Eindunsten einer Lösung von Fe_3O_4 in Salzsäure in Form von gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 45° entstehen soll. Neumann[257]) sowie Remy und Rothe[946]) konnten das Salz nicht erhalten.

Chloroferriate von Li, Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Pb, Ag, Mn, Cu^{II}, Hg^{II}, Sn^{II}, Co und Ni sind durch Kristallisieren aus wäßriger Lösung nicht zu erhalten [257, 946, 1035]). Ebensowenig bildet $FeCl_3$ mit $CoCl_2$ oder $NiCl_2$ Mischkristalle[1035]). In der Schmelze bilden $PbCl_2$, $BiCl_3$ und $ZnCl_2$ mit $FeCl_3$ keine Verbindungen[576]) (vgl. Figg. B 70, B 71, B 72).

Über ein unbeständiges Doppelchlorid mit **Aluminiumchlorid** vgl. Hodges[750]). Nach Malquori[998]) bilden Ferrichlorid und Aluminiumchlorid bei 25° weder Additionsverbindungen noch Mischkristalle. Die Löslichkeit der $FeCl_3$—$AlCl_3$-gemische ist in Fig. B 73 dargestellt. Auch bei 0°, 40° oder 60° konnte Malquori[1078]) keine Doppelsalze oder Mischkristalle nachweisen.

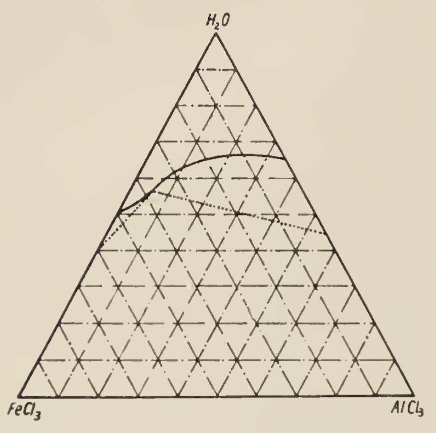


Fig. B 73. System $FeCl_3$—$AlCl_3$—H_2O bei 25° nach Malquori[998]).

Über das System $FeCl_3$—$AlCl_3$—KCl—HCl—H_2O vgl. Malquori[1139]).

Ein Salz von der Zusammensetzung $Ca_3FeCl_5(C_4H_{10}O)_3$ soll nach Reich und Serpek[762]) beim Eintragen von CaH_2 in eine ätherische Lösung von Ferrichlorid als brauner Niederschlag entstehen.

Chloroferriate organischer Basen sind in sehr großer Zahl bekannt. Eine Auswahl dieser Verbindungen ist in der auf S. B 211 stehenden Tabelle zusammengestellt.

Weitere hierhergehörige Verbindungen mit Anilin, Toluidin, Benzidin, Phenylhydrazin, Antipyrin, Alkaloiden usw. vgl. [485]) [547]) [900]) [679]) [662]) [859]). Die Lösungsgleichgewichte im System $FeCl_3$—$C_6H_5NH_2$—HCl—H_2O sind von Osaka, Shima und Yoshida[882a]) untersucht worden.

Über Verbindungen von $HFeCl_4$ mit organischen Schwefelverbindungen vgl. Ray, Mukherjee[1157]).

Verbindungen des Ferrichlorides mit negativen Komponenten.

Nitrosoverbindungen des Ferrichlorides wurden von Thomas[337]) (s. auch [1000])) aus den Komponenten dargestellt. $2\,FeCl_3 . NO$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur, $4\,FeCl_3 \cdot NO$ bei ca. 60°. Die beiden Verbindungen sind hygroskopisch, verlieren an der Luft Stickoxyd und hinterlassen beim Glühen Eisenoxyd; der angebliche Übergang in $FeCl_2 \cdot xNO$ ist höchst zweifelhaft, s. S. B 104.

Ferrichlorid-Nitrosylchlorid, $FeCl_3 \cdot NOCl$, wurde von Weber[129]) beim Erwärmen von sublimiertem Ferrichlorid in trockenen Königswasserdämpfen erhalten. Eine bessere Ausbeute erzielt man naturgemäß unter Verwendung von reinem Nitrosylchlorid, das entweder als Gas (Rheinboldt und Wasserfuhr[999])) oder flüssig (van Heteren[374])) zu benutzen ist. Statt das NOCl auf $FeCl_3$ einwirken zu lassen, kann man es auch mit metallischem Eisen (Sudborough[276])) oder mit wasserfreiem Ferrochlorid (Gall und Mengdehl[1000])) in Reaktion bringen.

Chloroferriate organischer Basen (Ammine vgl. S. B 390 ff.).

Abkürzungen: W. = Wasser, Alk. = Alkohol, hygrosk. = hygroskopisch, Krist. = Kristall, Ndln = Nadeln, Pulv. = Pulver, lösl. = löslich, Smp. = Schmelzpunkt.

Base	Zusammensetzung des Salzes	Eigenschaften
Methylamin[a]	$[CH_3 \cdot NH_3][FeCl_4]$	Grünlichgelb. Pulv. Smp. ca. 211°; in W. u. Alk. leicht lösl.
„ [a]	$[CH_3 \cdot NH_3]_4[FeCl_7] + \frac{1}{2} H_2O$	Orangerote Prism. Smp. 161°, wird durch W. u. Alk. zersetzt. Mol. Leitverm. b. 25°: v = 2 8 32 128 512 l Λ = 353 557 719 875 1044 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ Bei v = 512 steigt Λ allmählich.
Dimethylamin[a]	$[(CH_3)_2NH_2][FeCl_4]$	Gelbbraune Krist.-Ndln. Smp. ca. 90°
„ [a]	$[(CH_3)_2NH_2]_2[FeCl_5]$	Gelblichgrüne Ndln. Smp. 98°; äußerst hygrosk.
„ [a]	$[(CH_3)NH_2]_4[FeCl_7]$	Große dunkelrote Krist.-Platten; Smp. ca. 48°
Trimethylamin[a]	$[(CH_3)_3NH][FeCl_4]$	Hellgrünes Krist.-Pulv. Smp. ca. 154°
„ [a]	$[(CH_3)_3NH]_2[FeCl_5]$	Hellgrüne Blättchen od. Ndln. Smp. 143,5°
Tetramethylamin[a]	$[(CH_3)_4N][FeCl_4]$	Apfelgrüne Krist. Smp. > 308°
Äthylamin[a]	$[C_2H_5 \cdot NH_3][FeCl_4]$	Schmutzigrüne Ndln. Smp. 85—88°; unbeständig.
„ [a]	$[C_2H_5 \cdot NH_3]_4[FeCl_7]$	Orangefarbene Ndln. Smp. 117°; sehr hygrosk.
Diäthylamin[b]	$[(C_2H_5)_2NH_2][FeCl_4]$	Grünlichgelbe Säulen; Smp. 128°; sehr leicht lösl.
Triäthylamin[b]	$[(C_2H_5)_3NH][FeCl_4]$	Grünlichgelbe Ndln; sehr hygrosk.
Tetraäthylamin[b]	$[(C_2H_4)_4N][FeCl_4]$	Hellgelbe Ndln; sintern oberhalb 240°
Propylamin[a]	$[C_3H_7 \cdot NH_3][FeCl_4]$	Blaßgrüne Krist.; sehr hygrosk.
„ [a]	$[C_3H_7 \cdot NH_3]_4[FeCl_7]$	Orangefarbene Krist. Smp. ca. 120°
Monomethyltripropylamin[b]	$[(C_3H_7)_3(CH_3)N][FeCl_4]$	Gelbe rhomb. Krist. Smp. 80°
Butylamin[a]	$[C_4H_9 \cdot NH_3][FeCl_4]$	Gelbbraune Ndln. Smp. 60,5°
„ [a]	$[C_4H_9 \cdot NH_3]_4[FeCl_7]$	Gelbrote Krist. Smp. 82°; sehr hygrosk.
Tributylamin[b]	$[(C_4H_9)_3NH][FeCl_4]$	Gelbe Ndln. Smp. 171°
Amylamin[b]	$[C_5H_{11} \cdot NH_3][FeCl_4]$	Gelbe Ndln, sehr leicht lösl.
Diamylamin[b]	$[(C_5H_{11})_2NH_2][FeCl_4]$	Gelbes Krist.-Pulv.
Triamylamin[b]	$[(C_5H_{11})_3NH][FeCl_4]$	Gelbe Ndln.
Dibenzylamin[b]	$[(C_7H_7)_2NH_2][FeCl_4]$	Gelbe Prismen; Smp. 145°
Äthylendiamin[c] [a]	$[NH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3][FeCl_5]$	Rotbraune Krist. Smp. 169°
Pyridin[d] [e]	$[C_5H_5NH][FeCl_4]$	Hellgelbe Ndln.
„ [d] [e] [f]	$[Py_3 \cdot H_3][Fe_2Cl_9]$	Gelbgrüne Krist.; magn. Suszeptibilität s. S. B 137.
„ [e]	$[Py_5 \cdot H_5][Fe_2Cl_{11}]$	Gelbgrüne Blättchen, hygrosk.
„ [e]	$[Py_3 \cdot H_3][FeCl_6]$	„ „ „
Chinolin[g] [h]	$[Chin \cdot H][FeCl_4]$	Kleine leicht lösl. Ndln.
„ [e]	$[Chin_2 \cdot H_2][FeCl_5]$	Olivgrüne Krist.

a) Hergestellt von Remy und Rothe[941]) [946])
b) „ „ Scholtz[547])
c) „ „ Spacu[679])
d) „ „ Costăchescu u. Spacu[604])
e) „ „ Weinland u. Kißling[819])
f) „ „ Pincussohn[346])
g) „ „ Borsbach[275])
h) „ „ Dehn[993])

Im letzten Falle soll sich primär nach $FeCl_2 + NOCl = FeCl_3 \cdot NO$ eine Nitrosoverbindung bilden, welche erst sekundär unter Abspaltung von NO mit neuem Nitrosylchlorid die Doppelverbindung bildet. Die als Zwischenprodukt angenommene Nitrosoverbindung konnte nicht rein dargestellt werden (s. oben).

Das Ferrichlorid-Nitrosylchlorid bildet ein goldgelbes, grünstichiges Kristallpulver, das sehr hygroskopisch ist und an der Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zerfließt. Nach Weber und Sudborough ist die Verbindung sehr leicht schmelzbar und bei Luftabschluß unzersetzt flüchtig. Rheinboldt und Wasserfuhr stellten dagegen fest, daß das Salz im zugeschmolzenen Rohr erst bei etwa 115⁰ zu tauen anfängt und bei 128⁰ klar schmilzt. (Nach [374]) ist Smp. = 116⁰.) Bis 200⁰ erfolgt keine Sublimation.

Die Konstitutionsformel der Verbindung, für welche

$$Cl_3Fe\begin{cases} O:NCl \\ O:NCl \end{cases} \quad \text{oder} \quad Cl_3Fe\begin{cases} Cl\cdot NO \\ Cl\cdot NO \end{cases}$$

in Betracht kommen, ist noch nicht sichergestellt.

Ferrichlorid-Phosphorpentachlorid, $FeCl_3 \cdot PCl_5$, entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Ferrichlorid, Ferrioxyd (Weber[106])) oder auf Eisenfeile (Baudrimont[138])); dunkelbraune Masse, die nach dem Schmelzen bei etwa 98⁰ erstarrt und über 280⁰ siedet. An feuchter Luft oder auf Zugabe von Wasser zersetzt sie sich.

Ferrichlorid-Phosphoroxychlorid, $2\,FeCl_3 \cdot POCl_3$, wurde von Ruff und Einbeck[421]) aus den Komponenten gewonnen. Hellgelbe kristallinische Masse, die durch feuchte Luft zersetzt wird. Über die Lösung von $FeCl_3$ in $POCl_3$ s. S. B 169.

Ferrichlorid-Antimonpentachlorid, $FeCl_3 \cdot SbCl_5 \cdot 8\,H_2O$, wurde von Stellmann[386]) und von Weinland und Feige[411]) aus den Komponenten dargestellt. Es bildet gelbe hygroskopische tetragonale Tafeln mit aufgesetzter Pyramide. Das Salz läßt sich aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren. Weinland[748]) spricht der Verbindung die Formel $\left[Fe\,{(H_4O_2)_4 \atop Cl_2}\right][SbCl_6]$ zu (vgl. auch [436])). Ähnlich zusammengesetzt ist das Salz $FeCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 10\,H_2O$, das als $\left[Fe\,{(H_4O_2)_5 \atop Cl}\right]$ $[PtCl_4]$ zu betrachten ist. Orangegefärbtes Salz, das aus einer Lösung von Ferrichlorid und Platinchlorwasserstoffsäure kristallisiert[748]).

Ferrichlorid-Schwefeltetrachlorid, $FeCl_3 \cdot SCl_4$ erhält man nach Ruff und Einbeck[421]) durch Versetzen der Lösung von Ferrichlorid in Phosphoroxychlorid mit frisch destilliertem Chlorschwefel als gelblichen kristallinischen Niederschlag, der gegen Wärme und Feuchtigkeit äußerst empfindlich ist.

Ferrichlorid-Selenoxychlorid, $FeCl_3 \cdot 2\,SeOCl_2$,, kristallisiert nach Wise[827]) aus der Lösung von $FeCl_3$ in $SeOCl_2$ (vgl. S. B 169) in rubinroten Kristallen, die sich in Alkohol, Äther, Xylol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht auflösen. Durch Wasser werden sie zersetzt.

Ferrichlorid-Borchloride, deren Zusammensetzung nicht sicher gestellt ist, entstehen nach Hoffmann[549]) beim Glühen von Ferrobor im Chlorstrom.

Eisen(3)-bromid, Ferribromid.

Wasserfreies Ferribromid, $FeBr_3$, ist nach den Untersuchungen von Oberhauser, Schormüller[1093]) (vgl. auch Weinland, Höhn[949])) als solches nicht existenzfähig. Das meist als Ferribromid bezeichnete Produkt ist sehr wahrscheinlich als Ferri-ferro-bromid, Fe_3Br_8, anzusehen. Da eine ausreichende Nachprüfung der älteren Angaben noch nicht stattgefunden hat, darf man sie nicht alle ohne weiteres auf Fe_3Br_8 beziehen und es soll deswegen weiterhin die Bezeichnung „Ferribromid" benutzt werden, um die bestehende Unsicherheit zu kennzeichnen. „Ferribromid" entsteht wasserfrei durch Einwirkung von Brom (flüssig oder Dampf) auf Eisenpulver oder auf Ferrobromid. (Löwig[16]), Liebig[10]), Ephraim und Millmann[724])).

Durch Erhitzen von wasserfreiem Ferrobromid mit Brom im Einschlußrohr auf 170°—200° erhält man das Salz in rotbraunen wahrscheinlich rhombischen Tafeln mit grünschillerndem Metallglanz[231]). Beim Erhitzen schmilzt es leicht und verflüchtigt sich dann, wobei es zum Teil in Brom und Ferrobromid zerfällt, beim Abkühlen tritt Wiedervereinigung der Komponenten ein[16]). Durch Stickoxyd wird das „Ferribromid" zu Ferrobromid reduziert, welches sich mit weiterem Stickoxyd verbindet[337]) (vgl. aber $FeBr_2$).

Das Salz ist äußerst hygroskopisch und in Wasser sehr löslich (s. unten), ebenso in Alkohol, Äther und Eisessig.

In der braungefärbten alkoholischen Lösung ist „Ferribromid", wie Hardtmann[815]) aus Messungen der Ultraviolettabsorption schließt, zum Teil in Doppelmolekeln Fe_2Br_6 vorhanden, die beim Verdünnen der Lösung zerfallen. Auch in Äther ist es bimolekular gelöst. Hier bleiben die Doppelmolekeln aber, wie aus der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes folgt, bis zu einer Verdünnung von 0,001 Mol./l erhalten. Absorptionsmessungen an der alkoholischen $FeBr_3$-Lösung vgl. auch Hiebendaal[180b]).

Da durch Zusatz von HBr zu diesen Lösungen — im Gegensatz zu den bei Ferrichlorid beobachteten Verhältnissen — außer einer Zunahme der Extinktion kein anderer optischer Effekt eintritt, darf man annehmen, daß schon in Abwesenheit von HBr Anionen $[FeBr_6]^{III}$ vorhanden sind, daß das Ferribromid also als $Fe^{III}[FeBr_6]$ anzusehen ist (vgl. auch S. B 215).

„Ferribromid" ist ebenso wie das Ferrichlorid ein ausgezeichneter Bromüberträger (Scheufelen[231])). Auch vermag es gleich dem Ferrichlorid katalytische Wirkungen auszuüben (vgl. [829, 830])).

Ferri-Ferrobromid, $Fe_3Br_8 = FeBr_2 \cdot 2\,FeBr_3$ wird nach Oberhauser und Schormüller[1093]) nach allen oben für die Darstellung von „Ferribromid" angegebenen Verfahren erhalten; es entsteht ferner beim thermischen Zerfall von $Fe_3Br_8 \cdot 3\,BrCN \cdot (CN)_2$ (s. unten) im Vakuum; bei 100° ist sein Zersetzungsdruck 12 mm. Über sein Hydrat s. S. B 216.

Additionsverbindungen von Ferroferribromid und Ferribromid.

$Fe_3Br_8 \cdot 4\,BrCN$ entsteht nach Oberhauser, Schormüller[1093]) durch Einwirkung von Fe_3Br_8 auf BrCN bei 40°—50°. Dunkelbraune, grünstichige Kriställchen, die bei 143—145° unter Zersetzung schmelzen. An feuchter Luft oder beim Lösen in Wasser tritt momentan Zersetzung unter BrCN-Abspaltung ein. Mit trockenem NH_3 entsteht unter Verlust von BrCN das Ferribromidhexammin (siehe S. B 391). Wird $Fe_3Br_8 \cdot 4\,BrCN$ mit Brom im Einschlußrohr auf 80—90° erhitzt, so bildet

sich $3\,FeBr_3 \cdot 4\,BrCN$ in tief dunkelbraunen Kristallen, die unter Zersetzung bei 96—98° schmelzen. Die Verbindung gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom ab unter Rückbildung von $Fe_3Br_8 \cdot 4\,BrCN$.

$Fe_3Br_8 \cdot 3\,BrCN \cdot (CN)_2$ entsteht aus $FeBr_2$ und BrCN im Überschuß bei 100° im Einschlußrohr nach der Gleichung: $3\,FeBr_2 + 5\,BrCN = Fe_3Br_8 \cdot 3\,BrCN \cdot (CN)_2$ Braunschwarze Kristalle, in Wasser klar löslich. Im trockenen N_2-Strom zersetzt sich die Verbindung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 50° nicht, erst über 100° tritt Zerfall ein. Die Tension bei 100° beträgt 175 mm (Oberhauser, Schormüller[1093]).

$Fe_3Br_8 \cdot 5\,HCN$ bildet sich durch Einwirkung von überschüssiger Cyanwasserstoffsäure auf Fe_3Br_8 bei absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit. Schwarzbraune Nadeln oder Oktaeder, die bei 125° sintern und bei 163—165° schmelzen. In Wasser klar löslich, erst auf Zusatz von Alkali tritt Berlinerblau-Bildung ein (Oberhauser, Schormüller[1093]).

Ferribromidhydrat und seine Lösungen.

Ferribromid-hexahydrat, $FeBr_3 \cdot 6\,H_2O$, erhält man nach Bolschakoff[351]), indem man Brom im Überschuß unter Wasser auf Fe einwirken läßt, die Lösung etwas eindampft und schließlich in der Kälte über Schwefelsäure eindunsten läßt.

Das Hydrat bildet dunkelgrüne Nädelchen, die zu Kugeln oder Halbkugeln zusammentreten. Es schmilzt unzersetzt bei 27° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther.

Lescoeur[308]) bestimmte den Dampfdruck des Hexahydrates bei 20° zu etwa 2 mm Hg. Die Wasserabgabe hört bei dieser Temperatur auf, wenn der Rückstand die Zusammensetzung $FeBr_3 \cdot 3\,H_2O$ angenommen hat. Erhöht man die Temperatur auf 40°, so steigt der Dampfdruck auf annähernd 11,9 mm. Die Zersetzung ist hier beendet, wenn der Rückstand die der Formel $FeBr_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$ entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Die **wässerige Lösung** des Ferribromides kann durch Auflösen von $FeBr_3 \cdot aq$, durch Lösen von Ferrihydroxyd in Bromwasserstoffsäure (vgl. jedoch $FeBr_2 \cdot 2\,FeBr_3$), durch Behandlung von Fe oder $FeBr_2$ mit Brom im Überschuß usw. erhalten werden. Sie ist dunkler gefärbt als die Chloridlösung.

Bei Bestimmung der *Bildungswärme* von gelöstem $FeBr_3$ ging Andrews[53a]) von $2\,FeBr_3 \cdot aq + Fe = 3\,FeBr_2 \cdot aq + 48{,}9$ kcal aus; mit Hilfe von $Fe + 2\,Br\,(fl.) + aq = FeBr_2 \cdot aq + 80.8$ folgt 1. $Fe + 3\,Br\,(fl.) + aq = FeBr_3 \cdot aq + 96.7$ kcal und 2. $FeBr_2 \cdot aq + Br\,(fl.) = FeBr_3\,aq + 15.9$ kcal, während Berthelot (Thermochimie II, 288) für 1. 95,45 kcal berechnete.

Lichtabsorption und *zeitliche Hydrolyse* der Ferribromidlösung siehe S. B 138.

In der wässerigen Lösung ist das Ferribromid weniger beständig als das Ferrichlorid, denn beim Kochen der Lösung (vgl. $Fe_3Br_8 \cdot 6\,H_2O$) tritt allmählich ein Zerfall in Ferrobromid und Brom ein. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt das Gleichgewicht der Reaktion

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + Br_2 \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Br',$$

wie sich aus den Br—Br' und $Fe^{\cdot\cdot}$—$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Potentialen berechnen läßt, sehr weit auf der rechten Seite. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich nämlich zu

$$K = \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\,[Br']}{[Fe^{\cdot\cdot}]} = 10^{4.88} = 76000$$ [112]).

Konstitution der wässerigen Ferribromidlösung. Die wässerige Lösung des Ferribromides gibt im Ultraviolett ähnliche Absorptionskurven wie die Ferrichloridlösung (vgl. S. B 183). Hardtmann[815]) schließt daraus, daß auch in der ersten komplexe halogenhaltige Kationen vorhanden sind, wie etwa

$$\left[Fe\begin{smallmatrix}Br_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right]Br \rightleftarrows \left[Fe\begin{smallmatrix}Br\\(OH_2)_5\end{smallmatrix}\right]Br_2 .$$

Dies Gleichgewicht ist stärker nach links verschoben als beim Chlorid. Die Annahme der erwähnten Komplexe erhält eine Stütze dadurch, daß aus schwach salpetersauren Ferribromidlösungen durch Silbernitrat in der Kälte nur $^2/_3$ des vorhandenen Broms als AgBr gefällt werden, während der Rest erst beim Erhitzen ausfällt.

Eine andere Ansicht über die Konstitution der Ferribromidlösung hat Spring[340]) geäußert.

Basische Ferribromide entstehen beim Abdampfen der wässerigen Lösung von Ferribromid, beim Versetzen dieser Lösung mit ungenügenden Mengen Alkali, beim Lösen von Ferrihydroxyd in $FeBr_3$-Lösung usw. In der älteren Literatur sind mehrere basische Salze beschrieben, bei denen es sich aber ebensowenig wie bei den amorphen basischen Ferrichloriden um definierte chemische Verbindungen handeln dürfte. Angaben über diese Stoffe findet man in den Abhandlungen [16, 105, 107]).

Verbindungen von $FeBr_3$ mit Bromiden (Salze der Bromoferrisäure).

Freie Bromoferrisäuren konnten bisher nicht isoliert werden. Sie sind jedoch in den mit Bromwasserstoff versetzten wässerigen Ferribromidlösungen vorhanden, wie sich aus der von Hardtmann[815]) untersuchten Ultraviolettabsorption dieser Lösungen ergibt (vgl. Fig. B 74). Die Änderung der Absorptionskurve auf Zusatz von Bromwasserstoff kann nur auf die Bildung der Bromoferrianionen zurückgeführt werden. Zum Unterschied von den Ferrichloridlösungen gilt das Beersche Gesetz hier auch dann nicht, wenn man die Lösung mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Daraus wird geschlossen, daß außer den Aquokomplexen $H\left[Fe\begin{smallmatrix}Br_4\\(OH_2)_2\end{smallmatrix}\right]$ und $H_2\left[Fe\begin{smallmatrix}Br_5\\OH_2\end{smallmatrix}\right]$, deren Analoga in Chloridlösungen vorkommen, in stark saurer Lösung auch der Komplex $H_3[FeBr_6]$ vorhanden sein dürfte (vgl. auch S. B 213).

Die Doppelsalze des Ferribromides mit Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumbromid hat Walden[310]) aus den bromwasserstoffsauren Lösungen der Komponenten hergestellt. Alle Salze sind tief dunkelgrün, fast schwarz gefärbt und ganz undurchsichtig. Sie lassen sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Es wurden erhalten:

$NH_4FeBr_4 \cdot 2\,H_2O$ aus 50 g NH_4Br und 250 g $FeBr_3$, sehr zerfließlich.

$CsFeBr_4$ aus 50 g CsBr und 100 g $FeBr_3$.

$Cs_2FeBr_5 \cdot H_2O$ aus gleichen Teilen CsBr und $FeBr_3$; kurze Prismen, die verhältnismäßig luftbeständig sind.

$Rb_2FeBr_5 \cdot H_2O$ aus 50 g RbBr und 60 g $FeBr_3$, heller gefärbt als das entsprechende Cäsiumsalz.

Ein Ammoniumsalz vom Typus $(NH_4)_2FeBr_5$ konnte nicht dargestellt werden. Auch gelang es auffallenderweise nicht, ein den obigen Salzen analoges Kaliumsalz herzustellen. (Vgl. $KBr.FeBr_2\ 2\,FeBr_3$.)

Ferroferribromid-6-Hydrat, $Fe_3Br_8 \cdot 6\,H_2O = [Fe^{II}(OH_2)_6]\,[Fe^{III}Br_4]_2$ entsteht nach Weinland und Höhn[949]) durch Eindampfen einer Lösung von Ferrihydroxyd in der berechneten Menge Bromwasserstoffsäure; es erfolgt also spontane Reduktion. Fast schwarze Kristalle mit grünem Oberflächenschimmer. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser und Alkohol.

Eine Verbindung des Ferroferribromides mit Kaliumbromid, **$KBr \cdot FeBr_2 \cdot 2\,FeBr_3 \cdot 3\,H_2O$**, entsteht nach Walden[310]) durch Eindunsten einer Lösung von 50 g KBr und 250 g $FeBr_3$ als dunkelgrüner, sehr unbeständiger Körper. Eine analoge Rubidiumverbindung **$RbBr \cdot FeBr_2 \cdot 2\,FeBr_3 \cdot 3\,H_2O$** wurde aus 50 g RbBr und 150 g $FeBr_3$ erhalten. (Vgl. hierzu Ferribromid.)

Pyridiniumdoppelsalze des Ferribromides wurden von Costăchescu und Spacu[604, 679]) dargestellt und zwar: $2\,FeBr_3 \cdot 3\,PyHBr$, große granatrote Kri-

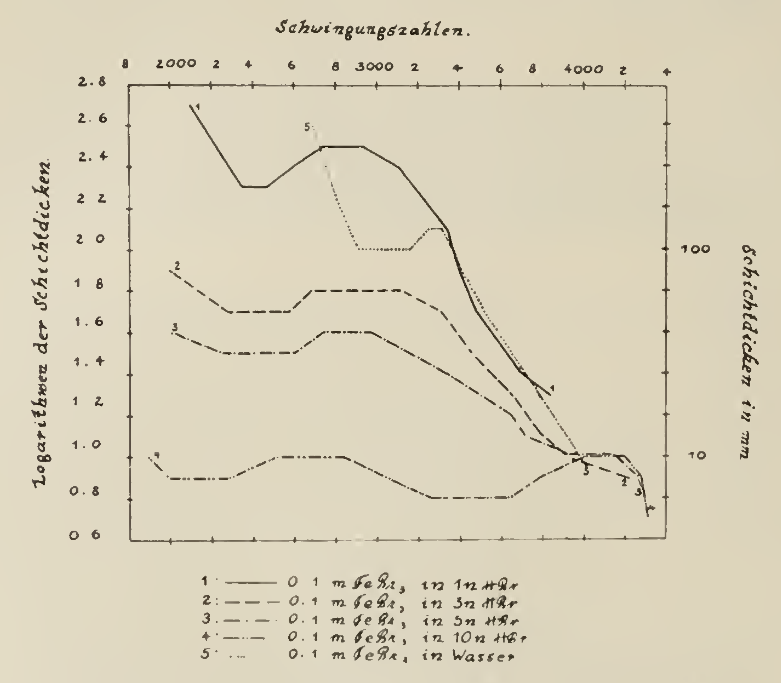


Fig. B 74. Ultraviolett-Absorption von $FeBr_3$-Lösungen in Wasser und HBr nach Hardtmann[815]).

stalle; $FeBr_3 \cdot PyHBr$, braune Blätter; $FePyOBr_2$ (= $FeOBr \cdot PyHBr$?) braunrot. Alle drei Salze sind in Wasser mit saurer Reaktion löslich.

Ferrimetabromantimoniat $FeBr_3 \cdot 3\,SbBr_5 \cdot 14\,H_2O = (SbBr_6)_3Fe \cdot 14\,H_2O$ wurde von Weinland und Feige[411]) durch Auflösen von 6 Molgewichten $SbBr_3$ und 1 Molgewicht $FeBr_3$ in konzentrierter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von viel Brom gewonnen; schwarze unregelmäßige sechsseitige, sehr hygroskopische Tafeln.

Ferribromidammine vgl. S. B 391 ff.

Ferrijodid ist in reinem Zustande unbekannt. Aus Fe und J entsteht bei höherer Temperatur nur FeJ_2 (s. dieses). Aus wässerigen Lösung kann FeJ_3 nicht gewonnen werden, da $Fe(OH)_3$ sich zwar reichlich in Jodwasserstoffsäure löst, diese Lösung aber, ebenso wie jede mit J' versetzte Fe^{III}-lösung langsam freies Jod abscheidet, d. h. also Fe^{III} wird durch HJ reduziert. Diese Reaktion, deren Kinetik und Gleichgewicht bereits im allgemeinen Teil (S. B 148) behandelt ist,

verläuft in saurer Lösung praktisch vollständig, so daß sie sogar für die Analyse verwendbar ist. Auch unter günstigen Verhältnissen kann deswegen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nur in geringen Konzentrationen neben J' bestehen. Aus ätherischem HJ und Eisenoxyd erhielt Nicklès[143a]) eine rote Lösung, die möglicherweise FeJ_3 enthielt, da sie erst nach längerer Zeit $Fe^{\cdot\cdot}$-reaktion zeigte.

Über das sogenannte Ferro-Ferrijodid, Fe_3J_8(?) s. S. B 39 (bei FeJ_2).

Die Siedepunkte einer Auflösung von Fe in Jod hat Beckmann[515, 605]) bestimmt.

Gemischte Ferrihaloide: Ferrichloridbromid $FeCl_2Br$ wird aus $FeCl_2$ und überschüssigem Brom nach Austreibung des unverbundenen Broms durch Kohlensäure erhalten. Dunkelbraunrote, im auffallenden Licht grüne Kristalle; sehr hygroskopisch, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Beim Erwärmen zerfällt das Salz in $FeCl_2$ und Br, doch läßt es sich im Bromdampf unzersetzt sublimieren[288]).

Salze von Chloro-Bromo-Ferrisäuren sind von Krauss und Heidlberg[1092]) aus Lösungen der Alkali-(Ammonium-)halogenide und $FeCl_3$ oder $FeBr_3$ erhalten werden. Sie entsprechen den Säuren:

$H_2[FeBr_3 \cdot Cl_2 \cdot H_2O]$ (Rubidium- und Cäsiumsalz),
$H_2[FeCl_3 \cdot Br_2 \cdot H_2O]$ (Rubidium- und Cäsiumsalz),
$H[FeBr_3Cl]$ (Triäthylammoniumsalz),
$H[FeCl_3Br]$ (Triäthylammonium- und Pyridinsalz).

Die Salze sind je nach dem Bromgehalt braun bis schwarz gefärbt. Beim Lösen zerfallen die Komplexe sofort, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein. Alle Salze sind äußerst leicht löslich und hygroskopisch. Ihre Reindarstellung macht daher große Schwierigkeiten.

Die Verbindung $[Fe_2 \cdot 3\,C_5H_5N \cdot HBr]\,Cl_2Br_4$ wurde von Costăchescu und Spacu[604]) dargestellt. Granatrote, violettschimmernde, monokline Kristalle oder orangerotes Pulver.

Ferricyanid und seine Komplexsalze sind in einem besonderen Abschnitt später behandelt.

Ferrirhodanid und Mischsalze.

Wasserfreies Ferrirhodanid, $Fe(CNS)_3$, wurde von Söderbäck[760]) durch Einwirkung einer Lösung von freiem Rhodan in Äther auf Eisenpulver dargestellt. Es bildet ein dunkelviolettes kristallinisches Pulver, das stechend riecht und an der Luft zerfließt. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich.

Das Hydrat $\mathbf{Fe(CNS)_3 \cdot 3\,H_2O}$ (ohne Formel bereits bei Berzelius (Lehrbuch 1826, II, 771) beschrieben) erhielten Meitzendorff[50a]) und Claus[95a]) beim Verdunsten einer Lösung von $Fe(OH)_3$ in Rhodanwasserstoffsäure, der letzte auch aus der beim Behandeln eines trockenen Gemisches von $Fe_2(SO_4)_3$ und KCNS mit Alkohol entstehenden roten Lösung in schwarzroten würfelähnlichen Kristallen, die in Wasser, Alkohol und Äther sehr löslich sind.

Doppelsalze des Ferrirhodanides: Krüß und Moraht[270]) gaben an, durch Eindunsten von Ferrirhodanid-Alkalirhodanidlösungen zwei Reihen von Doppelsalzen erhalten zu haben, nämlich $Me^I_9\,Fe(SCN)_{12} \cdot 4\,H_2O$ (tiefrot) und $Me^I_3\,Fe(SCN)_6 \cdot aq$ (orangerot).

Wie Rosenheim und Cohn[394]) nachwiesen, sind die Angaben von Krüß und Moraht falsch, man erhält tatsächlich immer nur Verbindungen des zweiten

Typus, die aber tiefrot sind (vgl. hierzu auch Ferrorhodanide, S. B 40). Zur Darstellung löst man frisch gefälltes Ferrihydroxyd in wäßriger Rhodanwasserstoffsäure, setzt Alkalirhodanidlösung hinzu und läßt über Schwefelsäure bis zur Kristallisation eindunsten. Folgende Salze wurden erhalten:

Natrium-Ferrirhodanid, $Na_3Fe(SCN)_6 \cdot 12\,H_2O$, dunkelrote Kristalle mit stark grünem Oberflächenschimmer von hexagonaler oder rhomboedrischer Form. Das Salz ist in absolutem Alkohol mit violetter, permanganatähnlicher Farbe löslich und läßt sich aus einer solchen Lösung umkristallisieren. In verdünntem Alkohol und in Wasser löst es sich mit tiefblutroter Farbe, kann aber aus der Lösung nicht unzersetzt erhalten werden. Mit Äther geht $Fe(CNS)_3$ in Lösung, während NaCNS sich ausscheidet. Durch Überführungsversuche wurde festgestellt, daß in der absolut alkoholischen Lösung Komplexe $[Fe(CNS)_6]'''$ vorhanden sind, während die blutroten verdünnt alkoholischen oder wäßrigen Lösungen kein komplexes Anion mehr enthalten.

Kalium-Ferrirhodanid, $K_3Fe(CNS)_6 \cdot 4\,H_2O$, und **Ammonium-Ferrirhodanid,** $(NH_4)_3Fe(CNS)_6 \cdot 4\,H_2O$, sind sehr hygroskopisch, ähneln aber in ihren sonstigen Eigenschaften dem Natriumsalz. Ein von Krüß und Moraht hergestelltes Lithiumsalz dürfte analoge Zusammensetzung haben; es ist sehr hygroskopisch; dagegen wird das Caesiumsalz, $Cs_3Fe(CNS)_6 \cdot 2\,H_2O$, bronzeglänzende Kristalltafeln, als sehr löslich, aber luftbeständig beschrieben (Wells, Wallbridge[407b])). — Ein Goldferrirhodanid (ohne Formel) erhielt Skey[182c]) aus ätherischer $Fe(CNS)_3$-Lösung und Goldsalz in fast schwarzen, wenig in Wasser, besser in Alkohol und Äther löslichen Kristallen.

Scagliarini und Tartarini[852]) gelang es, zwei abweichend zusammengesetzte Salze herzustellen, nämlich Hexamethylentetramin-aquoferripentarhodanat $(C_6H_{12}N_4H)_2[Fe(SCN)_5H_2O]$, dunkelgrüne Kristalle, und Kaffeinaquoferritrirhodanat $(C_8H_{10}N_4O_2H)_2[Fe(SCN)_3(OH)_2H_2O]$, goldbraune Tafeln. Beide sind in Wasser und Alkohol löslich und entsprechen den von Bjerrum[798]) hergestellten komplexen Chromirhodaniden.

Lösungen von $Fe(CNS)_3$ und seinen Doppelsalzen.

Wie bereits angegeben, ist die absolut alkoholische Lösung der Ferri-Alkalirhodanide violett-permanganatfarbig und enthält Anionen $[Fe(CNS)_6]'''$, während die verdünnt alkoholische oder wäßrige Lösung bei nicht zu geringer Konzentration tief kirschrot ist und nach Überführungsversuchen keine Komplexanionen mehr enthält (Rosenheim, Cohn[394])). In Übereinstimmung hiermit konnte Bongiovanni[591]) zeigen, daß das Leitvermögen eines Gemisches von $FeCl_3$ und NH_4CNS sich annähernd additiv aus dem *Leitvermögen* der Komponenten berechnen läßt. (Vgl. nebenstehende Tabelle.)

Das *Absorptionsspektrum* der violett gefärbten Lösung von $Fe(CNS)_3$ in Äther oder Amylalkohol zeigt ein breites Band von D bis F mit dem Maximum bei 516 $m\mu$[270b]). Die wäßrige $Fe(CNS)_3$ Lösung zeigt ein Maximum bei 490 $m\mu$ (v. Halban, Zimpelmann[1034a])).

Die starke Färbung der Ferrirhodanidlösungen hat viele Versuche zur kolorimetrischen Bestimmung von Eisen oder Rhodan veranlaßt (siehe unten). Die Angabe von Krüß und Moraht[270]), daß ein Höchstwert der Färbung eintritt, wenn 12 CNS' auf ein Fe''' in Lösung sind, konnte Magnanini[281]) nicht bestätigen, während andererseits in einer späteren Arbeit Krüß und Moraht[293a]) Magnaninis Befunde wenigstens zum Teil anerkennen mußten. Dieser hatte

Spez. Leitfähigkeit $\varkappa$ von $FeCl_3$- und NH_4CNS-Lösungen nach Bongiovanni[594]).
Konz. der $FeCl_3$-Lösungen: I 7,37 Proz. Fe_2O_3
II 5,68 Proz. Fe_2O_3.
Konz. der NH_4CNS-Lösung: 71,70 Proz. NH_4CNS

cm³ $FeCl_3$	cm³ NH_4CNS	cm³ H_2O	$\varkappa \cdot 10^2$ der Einzellösungen	$\varkappa \cdot 10^2$ der Gemische (berechnet (1. Zahl) bzw. gefunden (2. Zahl))
10 (I)	—	90	0,67	8,37
—	50	50	7,70	
10	50	40	—	8,00
2 (I)	—	198	0,076	0,366
—	5	195	0,290	
2	5	193	—	0,350
25 (II)	—	75	2,3	5,2
—	25	75	2,9	
25	25	50	—	4,9
20 (II)	—	180	0,910	1,053
—	2	198	0,143	
20	2	178	—	0,980
10 (II)	—	190	0,480	0,542
—	1,1	198,9	0,062	
10	1,1	188,9	—	0,530

mit dem Spektralphotometer die Extinktionskoeffizienten α von Lösungen bestimmt, die auf 100 ccm p ccm m-$FeCl_3$ und q ccm m-$(KCNS)_3$ enthielten. Folgendes sind seine Messungsergebnisse:

Extinktionskoeffizienten α für $\lambda = 629—617\ m\mu$ von Ferrirhodanidlösungen nach Magnanini[281])

p	q	α	p	q	α
5	4	0,5968	4	5	0,5968
5	3	0,4700	3	5	0,4742
5	2	0,3424	2	5	0,3182
10	2	0,4742	2	10	0,4658
20	2	0,5942	2	20	0,6180
30	1	0,3524	1	30	0,3644
60	1	0,3592	1	60	0,4370
90	1	0,3874	1	90	0,4452

Man sieht, daß bei nicht allzusehr verschiedenen Verhältnissen von Fe : $(KCNS)_3$ durch Überschüsse der beiden Reagentien α in ähnlicher Weise beeinflußt wird, was wenigstens qualitativ die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die Bildung des gefärbten Stoffes erkennen läßt. Zu ähnlichen Ergebnissen waren Gladstone[90b]) und Vernon[293d]) gekommen. Jedenfalls gilt das Beersche Gesetz nicht.

Beim Ausschütteln von Ferrirhodanid- (oder Doppelsalz-)Lösungen mit Äther geht, wie bereits Claus[95a]) bemerkte, ein großer Teil des Ferrirhodanides in Äther über; diese Lösung wird im Licht unter Bildung von $Fe(CNS)_2$ entfärbt. Die Verteilung von Ferrirhodanid zwischen Wasser und Äther ist von Hantzsch und

Vagt[395c]) untersucht, wobei die folgenden Zahlen erhalten wurden (c = g-Mole $Fe(CNS)_3$/Liter nach Verteilung):

Bei wechselnder Temperatur				Bei 25° und wechselnder Konzentration		
t	c (Wasser)	c (Äther)	$c_w/c_ä$	c (Wasser)	c (Äther)	$c_w/c_ä$
0	0,0089	0,0167	0,532	0,0202	0,0108	1,87
10	0,0127	0,0128	0,995	0,0119	0,0034	3,51
20	0,0165	0,0091	1,814	0,0066	0,00093	7,07
30	0,0196	0,0059	3,303	0,0035	0,00025	13,95
35	0,0207	0,0048	4,32			

Es verschiebt sich also das Gleichgewicht mit steigender Temperatur stark zugunsten der wäßrigen Lösung, woraus geschlossen wird, daß bei niederer Temperatur im Äther Verbindungen von diesem mit Ferrirhodanid vorhanden sind, die bei höherer Temperatur weitgehend zerfallen. Die Inkonstanz des Teilungskoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen erklärt sich aus der mit zunehmender Verdünnung steigenden Hydrolyse. Manche andere organische Lösungsmittel, die sich mit Wasser nicht mischen, zeigen ein ähnliches Verhalten.

Wird eine neutrale Ferrirhodanid- (oder Doppelsalz-) Lösung stark verdünnt, so entfärbt sie sich vollständig (Claus[95a]), Gladstone[90b])), und zwar infolge hydrolytischer Spaltung (Bildung von $Fe(OH)_3$), da bei Zusatz von Säure, nicht aber bei Zusatz von CNS′ die Färbung zurückkehrt (Rosenheim, Cohn[394])). Abgesehen von dieser Hydrolyse entfärbt sich aber die Ferrirhodanidlösung auch dadurch, daß eine Wechselwirkung zwischen $Fe^{\cdots}$ und CNS′ eintritt, die in der Kälte langsam, in der Hitze schnell verläuft; neben $Fe(CNS)_2$ findet sich in der Lösung HCN und H_2SO_4, sowie als Niederschlag ein gelbes Oxydationsprodukt des Rhodans (Claus[95a]), Schiff[111a])). Quantitative Versuche über den Verlauf dieser Reaktion haben Philip und Bramley[657]) ausgeführt; sie fanden als Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure nur in der Hitze reichlich HCN neben H_2S, CS_2 und Perthiocyansäure, in der Kälte trat nur wenig HCN dagegen CO_2 und NH_3 auf. Die Geschwindigkeit der Reduktion von $Fe(CNS)_3$ hängt von dem Verhältnis $Fe^{\cdots}:(CNS)'$ und von der vorhandenen Säure ab; ist CNS′ im Überschuß, so verläuft die Reaktion zuerst monomolekular. Die Versuchsergebnisse von Philip und Bramley werden durch Emmett[1033a]) bestätigt. Das Verblassen der $Fe(CNS)_3$-Lösung kann nach Stokes und Cain[486a]) durch Zusatz von wenig Persulfat sehr verlangsamt werden. Bei Belichtung wird die Entfärbung der Lösung unter Bildung von $Fe(CNS)_2$ stark beschleunigt, wie schon Versuche von v. Grotthuß zeigen, die von Berzelius (Lehrbuch 1826, II, 771) beschrieben sind. Quantitative Messungen der Licht- und Dunkelreaktion haben Bhattacharya u. Dhar[1114]) ausgeführt. Die Geschwindigkeit der Lichtreaktion erwies sich als proportional der Quadratwurzel aus der Lichtintensität. (Vgl. auch v. Halban, Zimpelmann[1034a]).) Nach Philip und Bramley[657]) hat das Licht keinen Einfluß auf die Reaktion.

Die Ferri-Rhodanid-Reaktion.

Beim Ausziehen der Blutlaugenmasse (Schmelze von Blut mit K_2CO_3 in Eisengefäßen) mit Alkohol, fand Winterl 1790*) ein Salz (unser KCNS), das mit $Fe^{\cdots}$ Rotfärbung lieferte; so wurden gleichzeitig die Rhodanverbindungen und ihre Eisenreaktion entdeckt. Zum Nachweis von $Fe^{\cdots}$ (wie von CNS′) hat

*) Zur Geschichte der Reaktion vgl. Graham-Otto: Lehrb. d. Anorg. Chem. (V. Aufl. 1881) II, 900.

diese Umsetzung bald allgemeine Verbreitung gefunden; sie ist aber trotz ihrer ungemein häufigen Verwendung und hoher Empfindlichkeit keineswegs das Ideal einer chemischen Reaktion, da sie vielfachen Störungen ausgesetzt ist. Daß sie in sehr verdünnten neutralen Lösungen infolge weitgehender Hydrolyse der Fe-Salze ausbleibt, ist leicht durch Ansäuern (mit HCl) zu beheben. Wichtiger ist, daß Oxydationsmittel, zu denen auch $Fe^{\cdots}$ gehört, das Rhodan bei erhöhter Temperatur schnell zerstören (s. oben). Zu vermeiden ist daher die Gegenwart größerer Mengen von HNO_3 oder HNO_2, besonders da diese rotgefärbte Oxydationsprodukte des Rhodans liefern, die zu Täuschungen Veranlassung geben können. Störend wirken auch alle Anionen, die mit $Fe^{\cdots}$ Komplexe bilden, wie F', PO_4''', P_2O_7'''', viele organische Oxysäuren usw. Über den Versuch, die störende Wirkung dieser Anionen mit der durch sie bedingten Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu erklären, vgl. van Urk[1083e]). Nachdem bereits im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts und später noch mehrfach das feste Ferrirhodanid hergestellt war, nahm man allgemein diesen Stoff als Ursache der Färbung bei der $Fe^{\cdots}$-CNS'-Reaktion an und diese Auffassung wurde bestätigt durch die Gewinnung der gleichfalls stark gefärbten Doppelsalze, den Übergang der Rotfärbung in Äther und Magnaninis optische Messungen. Trotzdem vertrat Tarugi mehrfach [431, 935]) eine ganz abweichende Auffassung, wonach die Färbung überhaupt nicht durch einen Ferrirhodanidkomplex, sondern durch das rote saure Ferrosalz einer Peroxysulfocyansäure $(HCSNO)_3$, also durch $FeH(CNOS)_3$ hervorgerufen werden soll. Die zur Stütze dieser eigenartigen Auffassung von Tarugi angeführten Reaktionen sind von Bongiovanni[484, 594]) nachgeprüft worden, der sie sämtlich für nicht stichhaltig hält. Es dürfte sich erübrigen, auf diese Diskussion näher einzugehen.

Die quantitative Bestimmung von Ferrieisen oder Rhodan auf Grund dieser Farbreaktion mit Hilfe des Spektrophotometers oder des Kolorimeters ist vielfach versucht worden. (Vgl. G. Krüß und H. Krüß: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, 2. Auf., Hamburg u. Leipzig 1909.) Die Ergebnisse waren recht widersprechend, da einerseits das Beersche Gesetz nicht gilt, andererseits die Lösung sich spontan entfärbt (s. oben); es scheint aber, als ob unter sehr genauer Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen bei schnellem Arbeiten die kolorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen erfolgreich durchführbar wäre (Riban[281a]), Lapique[293b]), Mylius und Förster[293c]), Stokes, Cain[486a])). Ein großer Rhodanidüberschuß ermöglicht auch sehr kleine Eisenmengen zu bestimmen (Willstätter[777b]), daselbst weitere Literatur, ferner Vlugt[1061])). Die Ausführung der kolorimetrischen Messung mit Hilfe der lichtelektrischen Alkalizelle ist von v. Halban und Zimpelmann[1034a]) beschrieben worden.

Ferriazid, $Fe(N_3)_3$ wurde von Wöhler und Martin[735b]) dargestellt durch Behandeln von festem Ferrisulfat mit Methylalkohol und Natriumazid und Verdunsten der tiefroten Lösung im Vakuum über KOH und P_2O_5; schwarzbraune hygroskopische Blättchen.

Eine durch Ferriazid tiefrot gefärbte Lösung erhält man beim Zusammentreffen von $Fe^{\cdots}$ und N_3'; während aber Curtius und Rissom[357c]) und Curtius und Darapsky[379a]) ein — in der Hitze schnelles — Verblassen (unter Abscheidung von basischem Ferriazid) feststellten, fanden Dennis und Browne[419b]), daß bei Überschuß von Ferrisalz infolge Zurückdrängung der Hydrolyse die Färbung sehr beständig ist. Die Farbe von Ferriazidlösungen ist bei größeren Konzentrationen auch in dünnen Schichten schwarzrot; sie ist selbst spektroskopisch von der der Ferrirhodanidlösungen nicht zu unterscheiden, verschwindet bei starkem Verdünnen, aber weniger leicht als die letzte. Die Reaktion zwischen

N_3' und $Fe^{\cdots}$ erlaubt bei Überschuß des Eisensalzes noch ein Gewichtsteil N_3' in 100 000 Teilen H_2O zu erkennen. Die Bildung der roten Ferriazidlösung ist auch bei Elektrolyse von Natriumazid in Wasser oder flüssigem Ammoniak mit Eisenanoden beobachtet worden (Turrentine[595d]), Brown, Holmes, King[760f])).

Ferriäthylat, $Fe(OC_2H_5)_3$, entsteht in Lösung durch Einwirkung von $FeCl_3$ in absolut alkoholischer Lösung auf eine ebenfalls absolut alkoholische Lösung von $NaOC_2H_5$: $FeCl_3 + 3\ NaOC_2H_5 = Fe(OC_2H_5)_3 + 3\ NaCl$ (Grimaux[229a])), Lottermoser[395e]), Vorländer[648]).

Kristalliert wird der Körper nach Thiessen und Koerner[1101]) erhalten, wenn man die von dem NaCl abfiltrierte Lösung mehrere Tage stehen läßt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus absolutem Alkohol läßt sich die Verbindung von beigemengtem Chlornatrium befreien. Bei allen Operationen ist auf sorgfältigsten Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit zu achten. (S. S. B 395.)

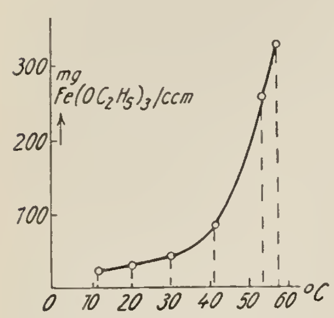


Fig. B 75. Löslichkeit von Ferriäthylat in absolutem Alkohol.

Schwarzbraune, tafelförmige, rhombische Kristalle, die gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich sind und sich daher an der Luft in wenigen Sekunden mit einer Schicht $Fe(OH)_3$ oder Fe_2O_3 überziehen. Durch Messung der Siedepunktserhöhung in absolutem Alkohol ergaben sich für das Mol.-Gewicht die Werte 186,2 und 210,9 (für $Fe(OC_2H_5)_3$ berechnet 190,8). Die Verbindung ist also in Alkohol monomolekular gelöst. Die Löslichkeit in absolutem Alkohol ergibt sich aus Fig. B 75. Man sieht, daß die Löslichkeit mit der Temperatur stark ansteigt. Die Gleichgewichtseinstellung braucht lange Zeit, da der Körper gerne in übersättigter Lösung verbleibt.

Aus dem kristallisierten Ferriäthylat lassen sich durch Zersetzen mit Wasser elektrolytfreie Lösungen von kolloidem Eisenoxyd herstellen (Thiessen und Koerner[1102]); näheres über diese Lösungen vgl. im Kapitel Kolloidchemie).

Eisen(3)-hydroxyd, Ferrihydroxyd, Ferrioxyd-Hydrat, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

I. Die Ferrihydroxydmineralien.

Zahlreiche Minerale, darunter wichtige Eisenerze, bestehen ganz oder zum großen Teil aus Ferrihydroxyd. Man teilte diese Minerale früher nach Wassergehalt und äußeren Kennzeichen ein in der Annahme, daß je nach dem Wassergehalt verschiedene Hydrate vorliegen:

1. Hydrohämatit (Turgit), $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$ (5,4 Proz. H_2O),
2. Goethit und Lepidokrokit, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (10,1 Proz. H_2O),
3. Limonit (Brauneisenstein), $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$ (14,4 Proz. H_2O),
4. Xanthosiderit (Gelbeisenerz), $Fe_2O_3 \cdot 2\ H_2O$ (18,8 Proz. H_2O),
5. Stilpnosiderit (Limnit), $Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ (25,3 Proz. H_2O).

Neuere physikalisch-chemische Untersuchungen (s. S. B 227) haben aber gezeigt, daß die vorstehenden chemischen Formeln zum großen Teil Zufallswerte darstellen, die keineswegs bestimmten Verbindungen entsprechen. Als einziges definiertes Hydrat ist die Verbindung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (FeOOH) anzusehen, welche dimorph ist

(α- und γ-FeOOH) (vgl. jedoch Thiessen, Köppen S. B 236). Das Nadeleisenerz (Goethit) ist α-FeOOH, der Rubinglimmer (Lepidokrokit) γ-FeOOH. Das α-FeOOH bildet aber auch den Grundstoff der unter 3 und 4 angeführten Mineralien, also der Limonite und Xanthosiderite. Die Grundsubstanz der Mineralien der Gruppe 5 ist nicht sichergestellt; der unter 1 angeführte Hydrohämatit (Turgit) enthält überhaupt kein Ferrihydroxyd, sondern ist α-Fe_2O_3 mit adsorbiertem (ev. in fester Lösung befindlichem) Wasser. Die folgende Tabelle, welche einer Arbeit von Böhm[1080]) entnommen ist, gibt eine Übersicht der Eisenhydroxydminerale mit ihren wichtigsten Eigenschaften auf Grund der gegenwärtigen Ansichten:

Übersicht der wichtigsten Eisenhydroxydminerale.

Formel	Frühere Formel	Bezeichnung	Beschreibung	Farbe	Anmerkung
α-Fe_2O_3	Fe_2O_3 0,5 H_2O	Hydrohämatit, Turgit	radialfaserige od. schalige Aggregate mit kugeliger Oberfläche	schwarz	mikrokristalline Aggregate mit Faserstruktur, c-Achsenfaserung
γ-FeOOH	$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$	Rubinglimmer (Lepidokrokit)	Kristalle (Näheres S. B 224)	rotbraun	
α-FeOOH	$Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$	Nadeleisenerz (Goethit)	Kristalle (Näheres S. B 224)	schwarz	Grundsubstanz aller Brauneisenminerale
	$Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$	Brauneisenstein, Limonit	derb, dicht oder erdig	braun	feinkristallin
		Minette, Bohnerz	oolithisch		Beimengungen Quarz, Eisenglanz usw.
		Brauner Glaskopf	wie Hydrohämatit auch stalagmitisch		wie Hydrohämatit
	Fe_2O_3 2 H_2O	Xanthosiderit (Samtblende)	Filz aus parallelen Kristallnadeln von einigen μ Dicke	gelbbraun	c-Achsenfaserung
		Gelbeisenerz	erdig	gelb	feinkristallin
		Ocker Hypoxanthit	sehr leichte, lockere Massen		
	—	Schillernde Schichten auf Brauneisenstein	farbige, metallglänzende, leicht abblätternde Überzüge von einigen Zehntel Millimeter Dicke	braun	Systeme von gesetzmäßigem Schichtenbau, die Interferenzfarben, sog. Schillerfarben liefern
?	$Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$	Sumpf-, Wiesen-, See-Pecherz, Stilpnosiderit	pech- oder glasglänzende gelartige Körner in löcherigem Brauneisen	schwarzbraun	amorphe Massen ohne Röntgeninterferenzen, Rekaleszenz, Verglimmen

Nachstehend sind die Gründe angeführt, welche zur Auffassung der Eisenhydroxydminerale im Sinne der obigen Tabelle geführt haben:

1. **Hydrohämatit** (Turgit, Turjit): Bei ihren Untersuchungen über die Natur der Eisenhydroxydminerale (s. unten S. B 227) fanden Posnjak und Merwin[751]), daß die Entwässerungs- und Erhitzungskurven des Turgits von denen

der anderen Ferrihydroxydminerale charakteristisch unterschieden sind. Die Wasserabgabe erfolgt nämlich im Gegensatz zu den anderen Mineralien durchaus kontinuierlich und auf der Erhitzungskurve ist nur ein schwacher thermischer Effekt in der Nähe von 100° zu sehen (vgl. Fig. B 76). Ganz ähnliche Resultate erhielten Kurnakow und Rode[994]. Posnjak, Merwin[811]), Rinne[862a]), sowie Böhm[1080]) stellten fest, daß die Hydrohämatite die Debye-Scherrer-Diagramme des α-Fe_2O_3 (Hämatit) liefern. Diese Mineralien enthalten daher kein Eisenoxydhydrat, sie sind als Eisenglanz mit kapillarem Wasser oder nach Kurnakow und Rode[994]) als feste Lösung von Wasser in Hämatit (s. auch S. B 230) aufzufassen. (S. Nachtrag, S. B 395.)

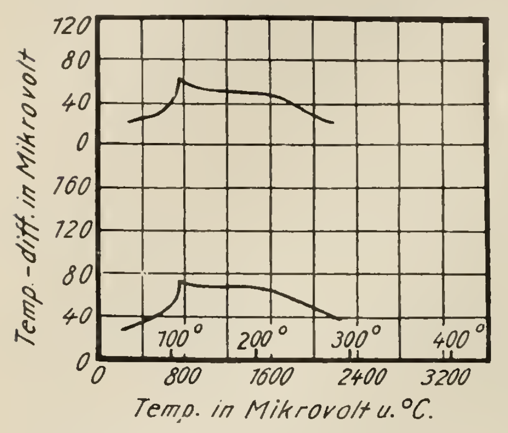
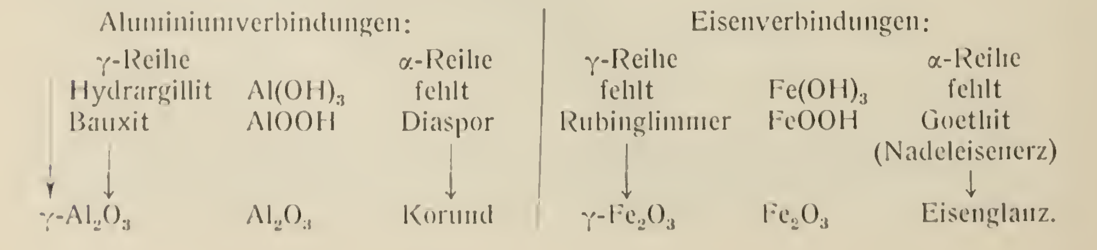


Fig. B 76. Erhitzungskurven von Hydrohämatiten nach Posnjak u. Merwin[751]).

2. **Goethit, Lepidokrokit.**

Unter den Mineralien der Zusammensetzung $FeO \cdot OH = Fe_2O_3 + H_2O$, welche meist mehr oder weniger deutlich kristallisiert sind, unterschied man nach sekundären Kennzeichen mehrere Abarten: Goethit, Nadeleisenerz, Samtblende, Rubinglimmer, Lepidokrokit, Pyrrhosiderit. Der ursprünglich von Lenz[2a]), (vgl. Hintze, Handbuch der Mineralogie I. 2, S. 1994) dem Rubinglimmer beigelegte Name „Goethit" wurde allmählich zum Gruppennamen aller Mineralien FeOOH und ist in diesem Sinne bis vor etwa 10 Jahren gebraucht worden. Als dann Posnjak und Merwin[751]) 1919 die Dimorphie des FeOOH an Mineralien feststellten, unterschieden sie die Gruppe Goethit (Nadeleisenerz) mit $a:b:c = 0{,}91:1:0{,}602$ von der Gruppe Lepidokrokit (Rubinglimmer, Pyrrhosiderit) mit $a:b:c = 0{,}64:1:0{,}43$, bezogen also den Namen Goethit (historisch nicht genau) auf Nadeleisenerz, während etwas später Willmann[781]) welcher Posnjak-Merwins Befunde durch optische Untersuchungen bestätigte, (historisch richtiger) die beiden Gruppen Nadeleisenerz (Samtblende) mit $a:b:c = 0{,}91:1:0{,}60$ und Rubinglimmer (Goethit) mit $a:b:c = 0{,}64:1:0{,}43$ unterschied (vgl. auch Böhm[1080]).

Durch die Röntgenuntersuchungen von Böhm[909, 1080]), Frebold[952]), Albrecht[1097]) sind die älteren kristallographisch-optischen Befunde bestätigt worden; insbesondere wurde aber auch gezeigt, daß die Kristallgitter von Diaspor (AlOOH) und Nadeleisenerz einerseits, von Bauxit und Rubinglimmer andererseits übereinstimmen und daß die zwei Formen der Hydroyxde mit den zwei Formen der Oxyde in genetischem Zusammenhang stehen. Diese Analogie brachte Haber[912]) durch eine übereinstimmende „rationelle" Benennung zum Ausdruck, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt.



Aluminiumverbindungen:			Eisenverbindungen:		
γ-Reihe		α-Reihe	γ-Reihe		α-Reihe
Hydrargillit	$Al(OH)_3$	fehlt	fehlt	$Fe(OH)_3$	fehlt
Bauxit	AlOOH	Diaspor	Rubinglimmer	FeOOH	Goethit (Nadeleisenerz)
↓		↓	↓		↓
γ-Al_2O_3	Al_2O_3	Korund	γ-Fe_2O_3	Fe_2O_3	Eisenglanz.



Fig. B 77. Röntgenogramm (Debye-Scherrer) des α-FeOOH (Goethit) nach Böhm[909]).

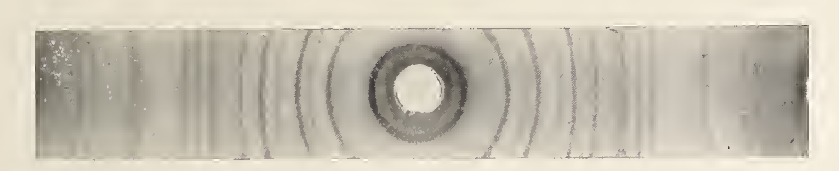


Fig. B 78. Röntgenogramm (Debye-Scherrer) des γ-FeOOH (Rubinglimmer) nach Böhm[909]).



Da mit Ausnahme von Willmann[781]) auch nach Feststellung der Dimorphie sämtliche neueren Autoren (Posnjak, Merwin[751]), Böhm[909]), Frebold[952]), Kurnakow, Rode[994]), Herroun, Wilson[1079]), Leitmeier[963a]), Haber[912]), Albrecht[1097]), das in α-Fe_2O_3 übergehende Nadeleisenerz (α-FeOOH) als Goethit bezeichnen, so soll auch hier dieser Brauch beibehalten werden, um Verwirrung zu vermeiden, trotzdem die Auffassung Willmanns (Rubinglimmer = Goethit = γ-FeOOH) historisch richtiger sein dürfte. Es sei noch darauf hingewiesen, daß in Gmelins Handbuch (8. Aufl.), Teil A, S. 147 Goethit für γ-FeOOH benutzt wird.

Auch die Bezeichnung Lepidokrokit wird nicht einheitlich angewandt. Während Posnjak und Merwin[751]) ein Mineral der γ-Reihe als Lepidokrokit bezeichnen, haben Frebold[952]) und Böhm[909, 1080]) auch Mineralien dieses Namens als Angehörige der α-Reihe erkannt. Es scheint, als ob die üblichen äußeren Kennzeichen nicht zur Unterscheidung ausreichen, und daher wäre bei Anwendung der mineralogischen Namen der Zusatz „α- oder γ-FeOOH“ erwünscht. Hier wird „Lepidokrokit“ nur für ein Mineral der γ-Reihe benutzt.

Die wichtigsten Eigenschaften der beiden Mineralien sind einander in der folgenden Tabelle (S. B 226) gegenübergestellt.

Röntgenaufnahmen nach Böhm[909]) sind in Tafel I wiedergegeben, weitere Aufnahmen vgl. Frebold[952]), Albrecht[1097]), Hüttig und Garside[1098]).

Nach Mügge[706]) ändert sich der optische Achsenwinkel des Goethits sehr stark mit der Temperatur. Ein dünnes Blättchen verwandelt seine Farbe zwischen gekreuzten Nicols beim Erwärmen von tief grün in tief rot. Nach Gaubert[910]) kann man diese Eigenschaft zur leichten Unterscheidung des Goethits von Lepidokrokit verwenden. Weitere optische Unterscheidungsmethoden vgl. Willmann[781]).

Nach Haber[912]) ist der Lepidokrokit (γ-FeOOH) unbeständiger als der Goethit (α-FeOOH), denn jener beginnt sich bereits bei 240° zu zersetzen, dieser aber erst bei 290°. Hüttig und Garside[1098]) fanden, daß der Rubinglimmer (Lepidokrokit) bei einem Wasserdampfdruck von 10 mm den Hauptteil seines Wassers bei 240°, der Goethit bei 275° abgibt (vgl. die Entwässerungskurve Fig. B 84 S. B 243). Die Zersetzungstemperatur hängt jedoch sehr von der Teilchengröße des Materials ab[706]), besonders aber von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Je feiner die Teilchen sind und je langsamer man erhitzt, desto niedriger liegt die Zersetzungstemperatur. Posnjak und Merwin[751]) fanden z. B. für einige Goethite bei raschem Erhitzen Zersetzungstemperaturen von etwa 350°, bei sehr langsamem Erhitzen solche von 150° bis etwas über 200°. (Vgl. die Erhitzungs- und Entwässerungskurven Fig. B 79, B 80, S. B 227, B 229). Kurnakow und Rode[994]) erhielten bei raschem Erhitzen Zersetzungstemperaturen von 320—350°, bei langsamem Erhitzen 200—250°. Weitere Angaben s. van Bemmelen und Klobbie[289]).

Nach Hüttig und Garside[1098]) führen auch thermochemische Überlegungen zu dem Schluß, daß der Goethit beständiger ist als der Lepidokrokit; der Goethit ist die stabilste Anordnung im System Fe_2O_3—H_2O. Die katalytische Aktivität des Goethits ist geringer, als die des künstlich hergestellten gelben Ferrihydroxydes (S. B 237) oder gar als die des roten Ferrihydrogels (S. B 249) (Hüttig, Zörner[1129])).

Die Entwässerung des Goethits auf der Isobaren führt, wie die von Posnjak, Merwin (S. B 229, Fig. B 80), Kurnakow, Rode[994]), Hüttig, Garside (S. B 243, Fig. B 84) und anderen aufgenommenen Entwässerungskurven zeigen, unmittelbar zu wasserfreiem Fe_2O_3. Leitet man die Entwässerung des Goethits dagegen isotherm bei 360°, so ist nach Thiessen

Eigenschaft (Autor)	α-FeOOH Nadeleisenerz, Goethit, Samtblende	γ-FeOOH Rubinglimmer, Lepidokrokit
Kristallsystem	rhombisch-bipyramidal	rhombisch-bipyramidal
Kristallhabitus	säulige-nadelige, seidenglänzende Kristalle oder radialfaserige nierenförmige Aggregate	dünne Tafeln oder Blättchen; gut ausgebildete Kristalle sind selten.
Spaltbarkeit (Willmann[781]) Böhm[1080]), Posnjak und Merwin [751]))	nach (010) vollkommen, nach (100) gut	nach (010) vollkommen, nach (100) als typischer Faserbruch [781]), auch nach (001) [751]).
Achsenverhältnis (Posnjak u. Merwin[751]), Böhm[1080]))	a:b:c = 0,91 : 1 : 0,602[751]) = 0,459 : 1 : 0,303[1080])*)	a:b:c = 0,64 : 1 : 0,43[751]) = 0,308 : 1 : 0,246[1080])*)
Kantenlänge des Elementarkörpers (Böhm[1080]))	a = 4,60, b = 10,01, c = 3,04 Å	a = 3,85, b = 12,5, c = 3,07 Å
Dichte (pyknometr. Posnjak, Merwin[751]), röntgenogr. Böhm[1080])	pyknom. d = 4,28 ± 0,01 röntgenogr. d = 4,195	pyknom. d = 4,09 ± 0,04 röntgenogr. d = 3,97
Härte	5—5,5[751])	
Mittlere spezif. Wärme zwischen 5,4 und 92,7° (Hüttig, Garside[1098]))	0,2040	
Farbe (Posnjak, Merwin[751]), Willmann[781]))	schwarz, dünne Blättchen braun, Strich braun bis gelb, schwach pleochroitisch	rot, rubinrot durchscheinend, Strich dunkelorange; deutlich pleochroitisch
Hauptbrechungskoeffizienten (Posnjak, Merwin[751]))**)	n_α = 2,26, n_β = 2,394, n_γ = 2,400	n_α = 1,94, n_β = 2,20, n_γ = 2,51
Doppelbrechung	negativ[781])	?
Spez. magnet. Suszeptibilität (Herroun, Wilson[1079]))	$\chi = 28{,}5 - 30{,}3 \cdot 10^{-6}$	χ = ca. $42{,}10^{-6}$ (Mn-haltig***), vgl. S. B 227)

und Köppen[1161]) bei der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$ eine sehr deutlich ausgeprägte Unstetigkeit festzustellen, die darauf hindeutet, daß die Wasserabspaltung aus dem Goethit über das Hydrat $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$ erfolgt. Über die von Thiessen und Köppen angewendete Arbeitsweise vgl. S. B 236.

Die Entwässerung des Goethits führt nach Sosman und Posnjak[913]), sowie Herroun und Wilson[1079]) zu paramagnetischem (α-) Fe_2O_3, die Entwässerung von Lepidokrokit dagegen zu ferromagnetischem (γ-) Fe_2O_3. Die magnetische Suszeptibilität des Goethits erleidet demnach beim Entwässern

*) Nach Böhm[1080]) führt die röntgenographische Vermessung zu einer Halbierung der früher angenommenen Einheiten für die a- und c-Achse.

**) Weitere optische Eigenschaften vgl. Pelikan[318]), Lacroix[388]), Mügge[706]), Posnjak, Merwin[751]), Willmann[781]) sowie unten.

***) Herroun und Wilson[1079]) fanden in 3 Lepidokrokitproben verschiedenen Ursprungs Mn; ob Mn-freies Mineral vorkommt, ist nicht bekannt.

keine bedeutende Änderung, während die Suszeptibilität des Lepidokrokits sprunghaft ansteigt. Um welche Beträge es sich hierbei handelt, zeigen folgende der Arbeit von Herroun und Wilson[1079]) entnommene Zahlen. Eine Probe Goethit hatte die Suszeptibilität $30{,}3 \cdot 10^{-6}$; nach halbstündigem Erhitzen auf 345° ergab sich $39{,}8 \cdot 10^{-6}$, nach ebenso langem Erhitzen auf 400° wurde $34{,}7 \cdot 10^{-6}$ gefunden und nach dem Erhitzen auf 1000° schließlich $23{,}8 \cdot 10^{-6}$. Ein Lepidokrokit hatte ursprünglich die Suszeptibilität 42.10^{-6}, nach halbstündigem Erhitzen auf 375° stieg sie plötzlich auf den sehr hohen Wert $39\,500 \cdot 10^{-6}$, die Substanz war also ferromagnetisch geworden. Erhitzt man weiter, so sollte die Suszeptibilität auf den bei Goethit angegebenen Wert sinken, da sich das ferromagnetische γ-Fe_2O_3 bei höherer Temperatur in das paramagnetische α-Fe_2O_3 umwandelt (vgl. S. B 276). Die von Herroun und Wilson untersuchten Proben behielten aber auch nach dem Erhitzen auf 1000° eine beträchtliche Suszeptibilität (z. B. in einem Falle $392 \cdot 10^{-6}$). Dies ist auf einen in Lepidokrokiten häufig (oder immer?) auftretenden Mn-gehalt (ca. 3—4 Proz.) zurückzuführen, der Veranlassung zur Bildung von magnetischen Manganoferriten gibt. Röntgenographische Messungen von Albrecht[1097])

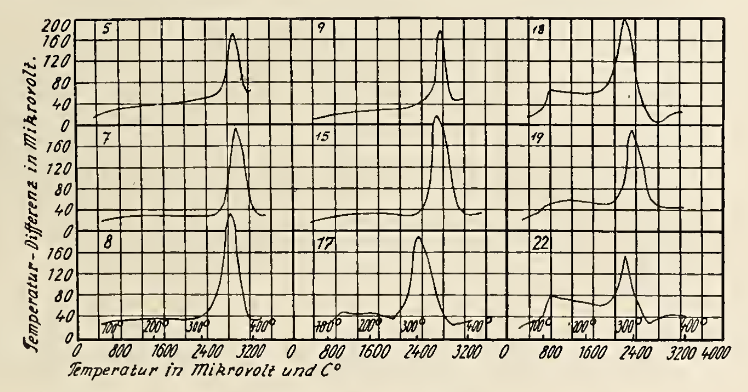


Fig. B 79. Erhitzungskurven von Eisenhydroxydmineralien nach Posnjak und Merwin[751]).

stehen mit den vorstehenden magnetischen Untersuchungen in bestem Einklang; Röntgenaufnahmen von Hüttig und Garside[1098]) lassen jedoch keinen Unterschied zwischen entwässertem Goethit und Lepidokrokit erkennen. Weitere magnetische Messungen vgl. Huggett und Chaudron[1037, 1112, 1152]). Über das Verhalten des künstlich hergestellten α- und γ-FeOOH beim Erhitzen vgl. S. B 238, 239.

Nach v. Weimarn und Hagiwara[953, 1064]) gibt der Goethit, wie aus Debye-Scherrer-Diagrammen geschlossen wurde, schon beim sehr feinen Zerreiben im Achatmörser Wasser ab und geht in Hämatit über.

3. **Limonit** (Brauneisenstein) und 4. **Xanthosiderit:** Grundlegend für die Auffassung der Minerale dieser Gruppe als α-FeOOH mit Adsorptionswasser waren die Arbeiten von Posnjak und Merwin[751]). Diese untersuchten ausgewählte Proben von typischen Ferrihydroxydmineralien thermisch nach der Erhitzungsmethode von Le Chatelier[251a]); außerdem führten sie sehr sorgfältige Entwässerungsversuche durch.

Die *Erhitzungskurven* sind in Fig. B 79 wiedergegeben. Die Ziffern bei den einzelnen Kurven beziehen sich auf die folgende Tabelle, aus der die Art des untersuchten Minerals zu entnehmen ist. Man sieht an allen Kurven einen sehr starken thermischen Effekt, der der Abgabe des chemisch gebundenen Wassers entspricht. Die höchste Zersetzungstemperatur zeigt der kristallisierte Goethit (vgl. auch S. B 225),

die niedrigste das amorphe Hydrat. Einige Minerale geben auch in der Nähe von 100° einen kleinen Wärmeeffekt, der als Abgabe des Absorptionswassers gedeutet wird. Auf die Art der in den Mineralien enthaltenen Hydrate kann aus den Erhitzungskurven nicht geschlossen werden.

Die Ergebnisse der *Entwässerungsversuche* von Posnjak und Merwin sind in der folgenden Tabelle und in Fig. B 80 dargestellt. Die Proben der einzelnen Mineralien wurden ganz allmählich erhitzt, und zwar derart, daß die Substanz auf jeder Temperatur so lange erhalten wurde, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Die gesamte Erhitzungsdauer betrug mehr als vier Monate.

Entwässerung von natürlichen Eisenoxydhydraten.
(Posnjak, Merwin[751]).

Nr.	Analytisch bestimmt			Aus Fig. B 80 graphisch ermittelt		Name des Minerals
	% Fe_2O_3	% H_2O	Mol-Verhältn. $H_2O : Fe_2O_3$	% Konstitutionswasser	Mol-Verhältnis Fe_2O_3 : Konst.-Wasser	
5	89,65	10,19	1,01	9,1	1 : 0,90	Goethit
7	86,39	9,92	1,02	8,2	1 : 0,84	Xanthosiderit
8	88,24	10,54	1,06	9,0	1 : 0,91	Limonit
9	87,19	10,95	1,09	9,4	1 : 0,96	Goethit
12	82,67	11,68	1,25	9,4	1 : 1,01	,,
13	82,12	11,78	1,27	9,0	1 : 0,97	Limonit
14	83,47	12,20	1,30	8,8	1 : 0,94	,,
15	80,67	12,00	1,32	8,8	1 : 0,97	,,
17	81,15	12,80	1,40	8,9	1 : 0,97	,,
18	80,13	13,85	1,53	8,2	1 : 0,91	,,
19	83,34	13,26	1,41	8,8	1 : 0,94	Amorphes
22	76,18	17,83	2,08	8,0	1 : 0,93	hydratisches
23	74,95	17,76	2,10	9,0	1 : 1,06	Eisenoxyd

In Fig. B 80 sieht man, daß alle Mineralien ähnliche Entwässerungskurven besitzen, die aus drei getrennten Teilen bestehen. Der obere und untere Teil der Kurven entspricht dem Entweichen des adsorbierten und kapillaren Wassers. In dem mittleren gestrichelten Teile der Kurven findet die Abgabe des chemisch gebundenen Wassers statt, die von einem Farbenwechsel von Gelb in Rot begleitet ist. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß alle untersuchten Mineralien unabhängig von ihrem Gesamtgehalt an Wasser, während der Zersetzungsperiode auf 1 Mol Fe_2O_3 gerade 1 Mol H_2O abgeben, daß sie also das Hydrat FeOOH enthalten.

Kurnakow und Rode[994]) nahmen neuerdings ebenfalls Entwässerungskurven und Erwärmungskurven der verschiedenen Ferrihydroxydmineralien auf. Die ersten wurden ähnlich wie die von Posnjak und Merwin gewonnen; zur Feststellung der Erwärmungskurven brachte man die Substanzprobe in einen auf eine bestimmte Temperatur vorgewärmten Ofen und notierte die Temperaturzunahme der Probe in ihrer Abhängigkeit von der Zeit. Erleidet die Substanz unterhalb der Ofentemperatur eine Umwandlung, so bildet sich auf der Erwärmungskurve eine charakteristische Krümmung aus. In Fig. B 81 sind einzelne Kurven wiedergegeben. Man sieht, daß die Entwässerungskurven eine ähnliche Gestalt haben wie die von Posnjak und Merwin; auf den Erwärmungslinien ist die Zersetzung der Hydrate durch den starken Haltepunkt gekennzeichnet. Außerdem tritt hier ebenso wie auf den Erhitzungskurven von Posnjak und Merwin ein Knick bei etwa 125—135° auf. Kurnakow und Rode nehmen

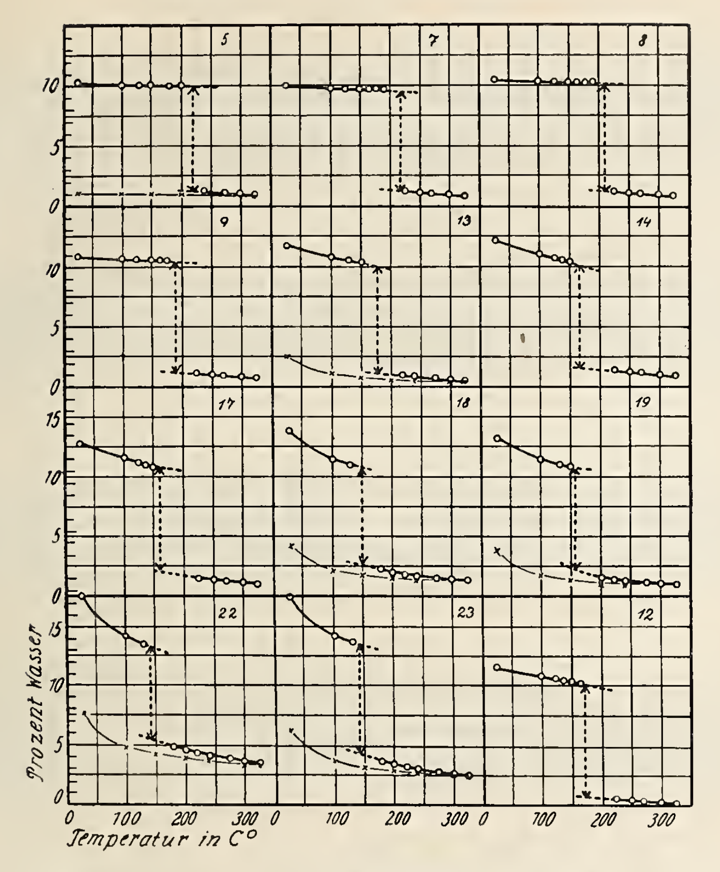


Fig. B 80. Entwässerungskurven von Eisenhydroxydmineralien nach Posnjak und Merwin[751]).

(Die — × — × —-Kurven werden bei der Wiederwässerung der getrockneten Produkte erhalten.)

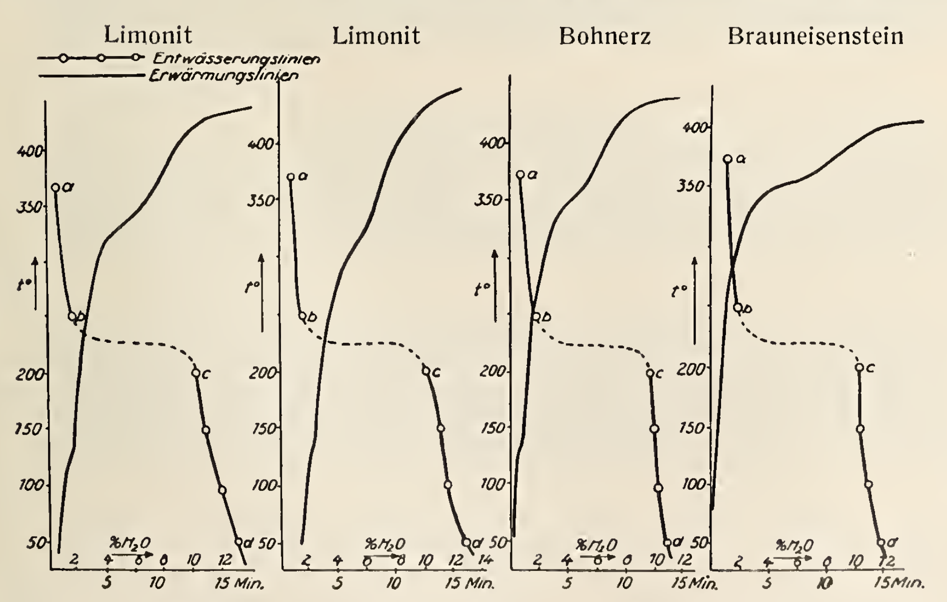


Fig. B 81. Entwässerungs- und Erwärmungskurven von Eisenhydroxydmineralien nach Kurnakow und Rode[991]).

an, daß das über die Formel FeOOH in den Mineralien vorhandene Wasser als feste Goethitlösung zugegen sei (β-Phase). Der Knick bei 125—135° soll die beginnende Zersetzung dieser festen Lösung anzeigen. Das nach Zersetzung des Monohydrates noch zurückbleibende Wasser soll als feste Lösung in dem Eisenoxyd sein (α-Phase). Von Böhm[1080]) ausgeführte Röntgenuntersuchungen haben aber bisher keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein fester Lösungen geliefert. Über ältere Entwässerungsversuche an Limoniten vgl. Fischer[550]). (S. S. B 395).

Nur z. T. vereinbar mit der soeben geschilderten Auffassung sind Versuche von Thiessen und Köppen[1161]), die an einem Limonit die Isothermen bei 190° und bei 230° aufnahmen. (Über die angewendete Arbeitsweise vgl. S. B 236). Während bei 190° nur eine kontinuierliche Wasserabgabe festgestellt werden konnte, zeigte die Isotherme von 230° übereinstimmend mit den obigen Befunden eine sehr deutlich ausgeprägte Stufe

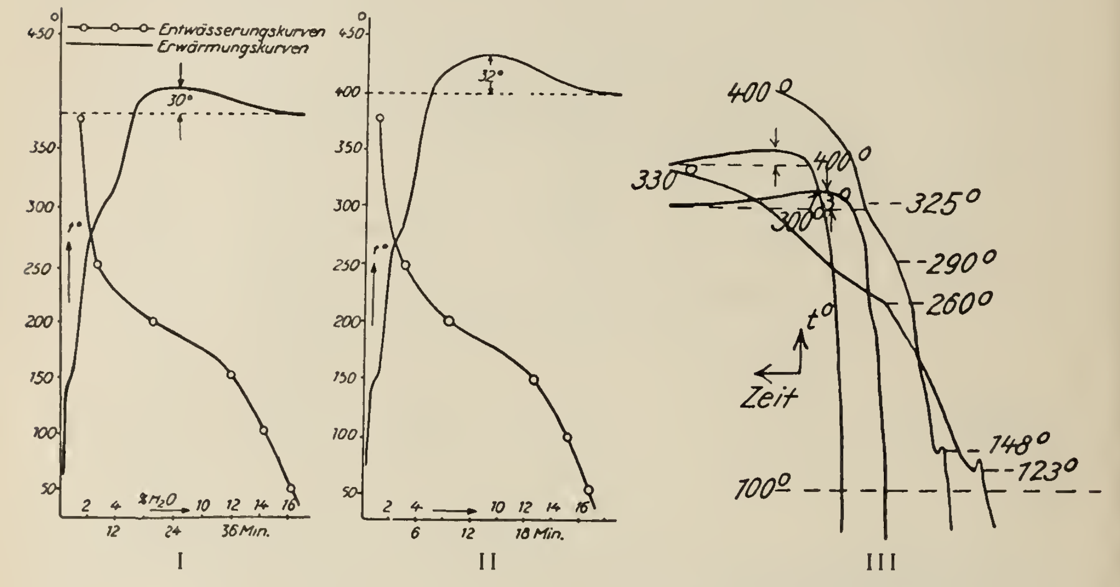


Fig. B 82. Entwässerungs- und Erwärmungskurven von Bohn-Seeerzen nach Kurnakow und Rode[991]).

bei der Zusammensetzung des Hydrates $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$. Außerdem wurde aber auch eine Stufe bei $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$ beobachtet, die darauf hindeutet, daß die Entwässerung von FeOOH nicht, wie man bisher annahm, direkt zu dem Anhydrid Fe_2O_3 führt, sondern daß ein Hydrat $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$ als definierte Zwischenstufe der Entwässerung durchlaufen wird. (Vgl. auch S. B 226, 236).

Jedenfalls ist nach allen neueren Untersuchungen das Hydrat FeOOH als Grundsubstanz der Brauneisenminerale anzusehen und zwar ist es in diesen, wie optische und röntgenographische Beobachtungen ergaben, ausschließlich in Form von α-FeOOH (S. B 225) enthalten. Gaubert[910]) stellte nämlich fest, daß der braune Glaskopf (faseriger Limonit) beim Erwärmen dieselbe Veränderung der optischen Achsen zeigt, die Mügge[706]) am Goethit (α-FeOOH) beobachtet hatte (s. S. B 225). Frebold[952]) und Böhm[909, 1080]) fanden, daß brauner Glaskopf, Xanthosiderit, Limonit, Ocker, Bohnerz, natürliche Schillerschichten (künstliche Schillerschichten vgl. S. B 187) durchweg das Röntgenogramm des α-FeOOH liefern (vgl. Tafel I, S. B 225 und Tafel II).

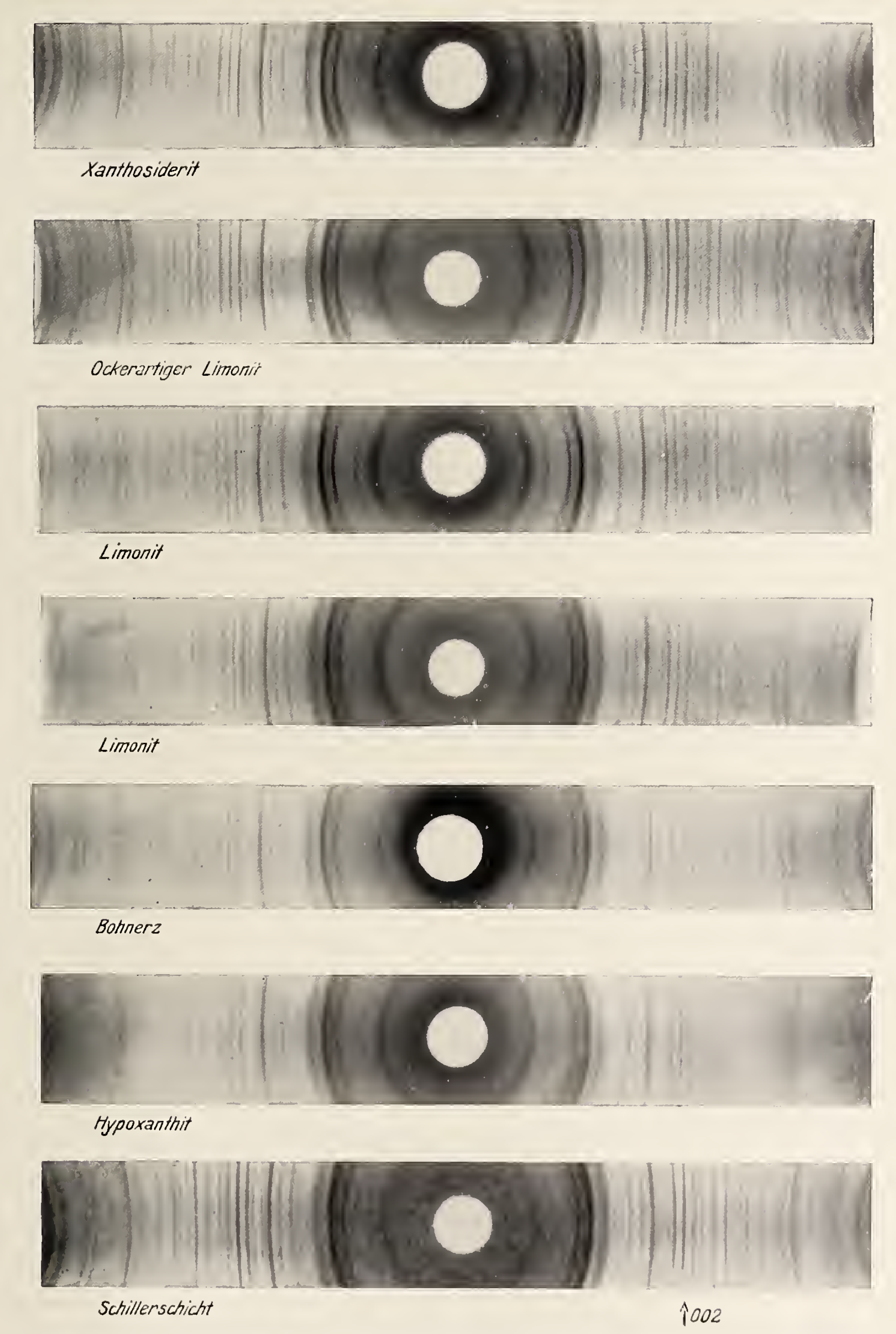


Fig. B 83. Röntgenogramme (Debye-Scherrer) von Eisenhydroxydmineralien nach Böhm[1080])



Die großen Unterschiede in vielen Eigenschaften der einzelnen Brauneisen-Mineralien sind nach Böhm[1080]) außer auf den wechselnden Gehalt an fremden Stoffen (SiO_2 usw.) in erster Linie auf die Verschiedenheit in der Kristallitgröße, Kristallitform und Kristallitanordnung zurückzuführen.

5. **Sumpf-, Wiesen-, See-, Pech-Erze, Stilpnosiderit:** Nach den Untersuchungen von Kurnakow und Rode[994]) haben die Entwässerungskurven dieser Mineralien einen fast stetigen Verlauf (Fig. B 82 I, II) und zeigen Ähnlichkeit mit der Form der Entwässerungskurven der amorphen Stoffe (Gele). Die Erwärmungskurven weisen bei etwa 125—148° eine charakteristische Biegung, manchmal sogar eine Überhitzung auf (Fig. B 82 III). (S. Nachtrag, S. B 395).

Besonders typisch für manche hierhergehörigen Erze ist, daß sie beim Erwärmen *Rekaleszenzerscheinungen* (Verglimmen; vgl. darüber S. B 250) zeigen. Der Beginn der Rekaleszenz ist in den Erwärmungskurven Fig. B 82 III schon bei etwa 325° sichtbar; die maximale Intensität der Erscheinung wird bei etwa 400° erreicht. Die Überhitzung beträgt bis 32° bei einer Einwage von 5 g.

Auch Böhm[1080]) konnte an einem hierhergehörigen Erz (Wiesenerz von Rodeberg) ein schwaches Verglimmen beobachten. Weiter stellte er fest, daß die Mineralien dieser Gruppe sich bei der Debye-Scherrer-Aufnahme als amorph erweisen. Nach dem Verglimmen gibt das Wiesenerz von Rodeberg das Röntgendiagramm des γ-Fe_2O_3.

Kurnakow und Rode fassen die Erze dieser Gruppe als eine feste Lösung von Wasser in Xanthosiderit (γ-Phase) auf, welche beim Erwärmen in die feste Goethitlösung (β-Phase) und schließlich in die feste Hämatitlösung (α-Phase) übergeht (vgl. auch S. B 230).

II. Die künstlich hergestellten Ferrihydroxyde.

a) Geschichtliche Übersicht und Einteilung des Stoffes.

Trotzdem die Eisenhydroxyde in Form des Eisenrostes seit sehr langer Zeit bekannt sind, reicht ihre wissenschaftliche Erforschung nicht allzuweit zurück. Im Lehrbuch von Berzelius (1826) wird das gefällte Ferrihydroxyd vom Ferrioxyd kaum unterschieden, doch wird auf die ähnliche Zusammensetzung von Eisenrost und Brauneisenstein hingewiesen. In Gmelins Handbuch (IV. Aufl., 1844) Bd. III, S. 186) werden einige Darstellungsarten von „Eisenoxydhydrat" beschrieben, aber neben zahlreichen Analysen der entsprechenden Mineralien sind nur spärliche Angaben über die Kunstprodukte zu finden. Etwa von der Mitte des 19. Jahrhunderts an mehren sich dann die Untersuchungen; die unter verschiedenen Bedingungen hergestellten und getrockneten Ferrihydroxyde werden analysiert und so entsteht eine stattliche Reihe von „Hydraten", die mit den Mineralien zum Teil in der Zusammensetzung übereinstimmen, die aber infolge der damals noch unzureichenden Hilfsmittel als chemische Individuen nicht hinreichend charakterisiert sind.

Muck[149]) führte 1867 aus, daß man je nach der Bildungsart zwei Reihen von Eisenhydroxyden zu unterscheiden habe, die bei gleicher Zusammensetzung sehr verschiedenes Verhalten zeigen. 12 Jahre später hat Tommasi[206]), welcher Mucks Abhandlung scheinbar nicht kannte, dessen Angaben weitgehend bestätigt und eine ganz ähnliche Auffassung ausgesprochen, indem er die Reihe der „roten Ferrihydroxyde" von der der „gelben Ferrihydroxyde" unterschied.

Rote Ferrihydroxyde entstehen durch Fällung von Ferrisalzlösung mit Alkalien	Gelbe Ferrihydroxyde entstehen durch Oxydation von $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$ oder Fe_3O_4-Hydrat mit freiem oder gebundenem Sauerstoff
$Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ nicht bekannt	$Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ stabil bis 70°
$Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ stabil bis 50°	$Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ stabil bis 105°
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ stabil bis 92°	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ stabil bis 150°
Fe_2O_3, braun, d = 5,1	Fe_2O_3, rot bis gelb, d = 3,95
Die Hydrate lösen sich auch in schwachen Säuren und $FeCl_3$-Lösungen. Wassergehalt und Löslichkeit ändern sich beim Kochen mit H_2O stark (Anhydrisierung).	Hydrate sind wenig löslich in verdünnten und konzentrierten Säuren, auch nicht in $FeCl_3$-Lösung. Sie behalten die letzte Wassermolekel auch beim Kochen mit konzentrierter $CaCl_2$-Lösung.
Die entwässerten Hydrate verglimmen beim Erhitzen.	Die entwässerten Hydrate verglimmen nicht.

Wenn auch viele Einzelheiten dieser Angaben, insbesondere die Existenz mehrerer bestimmter Hydrate, sich in den neueren Untersuchungen nicht bestätigt haben*), so scheint doch der Muck-Tommasische Grundgedanke — Existenz zweier nach Herstellung und Eigenschaften unterschiedener Ferrihydroxydreihen — vollkommen richtig zu sein; einen wesentlichen Einfluß auf die spätere Forschung hat er trotz weiter Verbreitung in Lehr- und Handbüchern aber kaum ausgeübt, und das scheint damit zusammenzuhängen, daß von 1888 ab die Anschauungen van Bemmelens über die Natur der Hydroxyde sich erfolgreich durchsetzten.

Van Bemmelen[259, 289, 361]) betrachtet alle amorphen Hydroxyde (Gele) als Adsorptionsverbindungen der Oxyde mit Wasser, deren Zusammensetzung kontinuierlich vom H_2O-Teildruck der umgebenden Atmosphäre abhängt, so daß von bestimmten Hydraten überhaupt nicht gesprochen werden kann. Dies soll nicht nur für das rotbraune Ferrioxydhydrogel, sondern auch [361]) für die gelben Ferrihydroxyde mit Ausnahme der natürlichen oder künstlichen makro- oder mikrokristallinen Produkte gelten. In van Bemmelens Gedankenkreis spielt die Lehre von der Alterung (freiwillige zeitliche Energieverminderung, vielfach Oberflächenverkleinerung) eine wesentliche Rolle. Sie hat auch für die Auffassung vom Verhalten der Ferrihydroxyde bedeutende Dienste geleistet.

Wenn heute, nach langer Alleinherrschaft, van Bemmelens Betrachtung der Hydroxyde als Adsorptionsverbindungen einer gewissen Einschränkung zu bedürfen scheint, (vgl. [1133])), so liegt das an zwei Urschen; einmal konnte Willstätter mit seinen Schülern[882b]) besonders an den Hydroxyden von Aluminium und Zinn zeigen, daß unter fein abgestuften Versuchsbedingungen Hydrate mit bestimmtem Existenzbereich und deutlich verschiedenem Verhalten herstellbar sind; andererseits hat das Röntgendiagramm die Grenze erkennbarer Kristallisation und die Möglichkeit zur Identifizierung kryptokristalliner Stoffe weitgehend verschoben. Durch die röntgenographischen Untersuchungen von Böhm[909, 1080]) und Albrecht[1097]), sowie auch durch magnetische Forschungen konnten gewisse (mikroskopisch amorphe) Ferrihydroxydpräparate mit natürlich kristallisierten Produkten identifiziert werden, und außerdem ließen sich die Umwandlungen des Gels viel sicherer verfolgen als es früher möglich war.

*) Vgl. jedoch Thiessen und Köppen S. B 236.

Die als kristallin erkannten (künstlichen) Ferrihydroxyde, von denen wiederum zwei Reihen, die α- und γ-Formen, auftreten, werden aber nach den Verfahren erhalten, die nach Muck und Tommasi „gelbe Hydrate" liefern, während andererseits das gewöhnliche rotbraune Eisenhydroxygel nach sorgfältigen Untersuchungen von Simon und Schmidt[914]) sowie Hüttig[1098]) keine Kristallstruktur zeigt und sich in jeder Beziehung wie eine Adsorptionsverbindung verhält.

Hiernach darf man vielleicht, um ein Ordnungsprinzip zu gewinnen, vermuten, daß die gelbe Reihe der Hydroxyde durchweg als kristallisiert zu betrachten ist, während die rote Reihe echten amorphen Hydrogelen entspricht. Durchmustert man die Bildungsweisen der gelben Hydroxyde, so zeigt sich, daß sie alle langsam verlaufenden Reaktionen (zum Teil topochemischen Reaktionen im Sinne Kohlschütters) entsprechen; die Ordnungsgeschwindigkeit (nach Haber[804])) kann also ihren Einfluß geltend machen.

Dieser Auffassung, die im einzelnen natürlich noch näher zu prüfen sein wird, entsprechend, sollen im folgenden alle gelben Ferrihydroxyde als nächste Verwandte der gelben kristallisierten Ferrihydroxyde behandelt und somit vom amorphen Hydrogel getrennt werden.

b) Die gelben (kristallisierten oder kryptokristallinen) Hydroxyde

(Meta-Hydroxyde nach Krause[1070, 1082])).

Bei den künstlich erzeugten gelben Hydroxyden, deren Abgrenzung gegen das braunrote Hydrogel im vorstehenden Abschnitt gekennzeichnet und begründet wurde, hat man ganz ebenso wie bei den natürlichen Ferrihydroxyden auf Grund des Gesamtwassergehaltes eine größere Anzahl von „Hydraten" unterschieden, wie etwa die oben angeführte Tabelle von Tommasi (S. B 232) zeigt. Noch vor etwa 30 Jahren glaubte Ruff[387]), bei dem man auch eine Zusammenstellung der älteren, weiterhin nur zum Teil aufgeführten Literatur findet, durch Erhitzen von Ferrihydroxydgel unter hohem Druck je nach der Temperatur die Mineralien Brauneisenstein, $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$, Goethit, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, und Hydrohämatit, $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$, wenngleich ohne erkennbare Kristallisation, dargestellt zu haben. Nachdem inzwischen aber für diese durch die oben ausführlich besprochenen neueren Untersuchungen eindeutig festgestellt ist, daß nicht der analytisch gefundene Gesamtwassergehalt, sondern das Verhalten bei sorfältig geleiteter isobarer oder isothermer Entwässerung für die Aufklärung der chemischen Konstitution von Wichtigkeit sind, wird man diese Verfahren auch auf die hierhergehörigen Kunstprodukte systematisch anwenden müssen. Bisher sind dazu nur einzelne Ansätze gemacht worden (vgl. S. B 236).

Während die Goethit-Rubinglimmermineralien deutlich makro- oder mikrokristallin sind, ist es bisher nur selten gelungen, deutlich mikrokristalline Kunstprodukte herzustellen (van Bemmelen, Klobbie[289]). Posnjak, Merwin[751]), Doelter[551])). Der Nachweis, daß mindestens ein Teil der scheinbar amorphen gelben Hydroxyde als kristallisiert zu betrachten ist, wurde erst durch die Röntgendiagramme von Böhm[909]), Albrecht[1097]) und anderen erbracht. Diese haben nun das sehr bemerkenswerte Ergebnis geliefert, daß die beiden natürlich vorkommenden Formen von FeOOH (α- und γ-FeOOH) sich auch künstlich erzeugen lassen, ganz ebenso wie auch beim AlO · OH die den Mineralien Diaspor und Bauxit entsprechenden Formen des α- und γ-AlOOH zu gewinnen und röntgenoskopisch zu identifizieren sind.

Bildung und Darstellung der gelben Hydroxyde.

A. Bildung aus Eisen oder Ferrosalzen durch Oxydation mit freiem oder gebundenem Sauerstoff.

I. Aus festen Stoffen.

a) Oxydation von metallischem Eisen an Luft (Rosten) liefert gelbe Hydroxyde, die zwar vielfach analytisch als FeO·OH erkannt, aber kristallographisch nicht untersucht sind. Näheres über diesen Vorgang siehe unter Rosten (Korrosion).

b) Oxydation von $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$ oder $Fe_3O_4 \cdot aq$ in Gegenwart von Wasser durch Luftsauerstoff [Hauser[471]), Deiss, Schikorr[1044]), Krause[1070, 1082]); daselbst ältere Literatur; vgl. auch Oxydation von $Fe(OH)_2$] oder durch Oxydationsmittel, wie $KClO_3$ (Philipps[82]), Tommasi[206])), KClO (Muck[149])), H_2O_2 (Weltzien[144]), Stollenwerk und Wrangell[1004])) usw.

c) Oxydation von gefällten Ferrosulfid (Veil[1047])) oder Ferrisulfid (Mecklenburg, Rodt[730])), Böhm[1080]); näheres s. S. B 239).

II. Aus Lösungen.

a) Oxydation von Ferrobicarbonat mit Luft, O_2 oder H_2O_2 (Albrecht[1097]), s. auch S. B 238).

b) Oxydation von Ferrosalzlösungen mit Jodat in Gegenwart von Thiosulfat (Hahn, Hertrich[831]); s. S. B 239).

B. Bildung aus Verbindungen von Fe^{III}.

I. Zersetzung von Ferrisalzen.

a) Hydrolyse von Ferrisulfatlösungen unter 130° liefert nach Posnjak und Merwin[811]) gelbes kristallinisches α-FeOOH; über das Beständigkeitsgebiet im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O s. S. B 325 ff. Ob die von Rousseau[258, 271, 277]), Fischer[550]) und anderen durch Erhitzen von Ferrichloridlösungen auf höhere Temperatur unter Druck erhaltenen gelben, in Säuren schwer löslichen Niederschläge basische Chloride oder Ferrioxydhydrate sind, ist nicht sicher bekannt. Die beim Erhitzen von $FeCl_3$-Lösung mit NH_4Cl ausfallenden gelben Niederschläge sieht Böhm[909]) auf Grund des Röntgenspektrums als basisches Chlorid an (vgl. jedoch S. B 254). Über die Bildung von gelbem Ferrihydroxyd bei der Hydrolyse von Ferrisalzlösungen s. auch Weiser[763]).

b) Festes kristalliertes wasserfreies $Fe_2(SO_4)_3$ liefert bei Behandlung mit NaOH Pseudokristalle eines sehr wenig löslichen Hydroxydes FeOOH (Vesterberg[459], Ephraim[979])).

II. Zersetzung von Ferriten. Durch Einwirkung von Wasser auf Alkaliferrite entsteht Ferrihydroxyd unter Beibehaltung der Kristallgestalt des Ferrites. Nach van Bemmelen und Klobbie[289, 361]) haben diese Pseudokristalle, die man früher für echte Hydrate hielt, die Eigenschaften des kolloiden Ferrihydroxydes. Eine Ausnahme bildet nur das aus dem hexagonalen Natriumferrit erhaltene kristalline Hydrat. Über derartige Pseudokristalle aus einem lange für NaOH-Schmelzen benutzte Eisenkessel vgl. Brunck und Gräbe[210]). Das von Dudley[398]) durch Schmelzen von metallischem Eisen mit Na_2O_2 erhaltene „kristallisierte Ferrihydroxyd" ist magnetisch und dürfte daher ein Ferrit sein.

Über die angebliche Bildung von kristallisiertem Ferrihydroxyd bei der Einwirkung von Lauge auf Nitroprussidnatrium und auf die Roussinschen Salze vgl. Roussin[102]), van Bemmelen und Klobbie[289]).

III. Umwandlung des Ferrihydroxydgels. Das Gel geht bei monate- bis jahrelangem Stehen unter Wasser nach Schiff[113]), Wittstein[81]), Limberger[81a]), Krause[1082]) in gelbes Hydrat über, das öfter als kristallin bezeichnet wird (vgl. die abweichende Angabe von Lefort[74])); unter ähnlichen Bedingungen oder beim Schütteln mit Wasser konnte Doelter[551]) Bildung von FeOOH (Goethit) und Hämatit nachweisen und hiermit stimmen neuere Untersuchungen von Hüttig und Garside[1098]) völlig überein, während Böhm[909]) unter reinem Wasser bei 100° nur Fe_2O_3-Bildung fand. Durch Anwendung von hohem Druck (5000 bis 6000 Atm.) und etwas erhöhter Temperatur (30 bis 62,5°) konnte Ruff[387]) die Umwandlung in wenigen Tagen durchführen. Seine Ansicht, daß je nach der angewandten Temperatur verschiedene Hydrate entstehen, ist allerdings heute nicht mehr haltbar (vgl. dazu auch Wölbling[606])). Alkalilauge beschleunigt die Umwandlung des roten Gels in das gelbe Hydroxyd erheblich (Krause[1082])). Nach Böhm[909]) entsteht beim Erhitzen von Hydrogel mit 2n-KOH im Autoklaven auf 150° schon nach 2 Stunden ein leuchtend gelbes Hydroxyd von α-FeOOH (vgl. auch S. B 238). Eine eingehendere Besprechung der Umwandlungserscheinungen siehe S. B 252.

Auch durch Anätzen mit Salzsäure läßt sich das rotbraune Kolloid in gelbes Hydroxyd überführen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine durch einen Umlösungsvorgang bedingte Teilchenvergrößerung (Goodwin[327]), Fischer[550]), Malfitano[552])).

IV. Aus Ferrihydroxydsolen können nach der Zusammenstellung von Weiser[763]) durch Koagulation gelbe Hydroxyde gewonnen werden, über deren Natur aber nichts Näheres bekannt ist. Böhm[909]) beobachtete in sehr alten Ferrihydroxydsolen spontan gebildete Niederschläge, welche sehr scharfe Röntgendiagramme von α-FeOOH zeigten.

V. Hydrolyse von Ferriäthylat. Überläßt man eine verdünnte Lösung von reinem kristallisierten Ferriäthylat längere Zeit sich selbst, so tritt Hydrolyse unter Abscheidung von Ferrihydroxyd ein, das zum Unterschied von den nach den meisten anderen Verfahren gewonnenen Produkten vollständig frei von Elektrolyt-Beimengungen ist. Wird die Hydrolyse möglichst langsam geleitet, so bildet das Ferrihydroxyd ein nach dem Trocknen bei 17° rötlichgelb gefärbtes, leicht staubendes Pulver. Rasch durchgeführte Hydrolyse liefert dunkelbraunes Ferrihydroxydgel (Thiessen und Köppen[1161]).

Eigenschaften der kryptokristallinen gelben Hydroxyde.

Die nach den vorstehenden Methoden gewonnenen Körper sind meist rötlichgelbe bis leuchtend gelbe Pulver, die auch unter dem Mikroskop keine Kristalleigenschaften erkennen lassen. Ausnahmen bilden (abgesehen von den oben erwähnten Pseudokristallen) das von Posnjak und Merwin durch Hydrolyse der Ferrisulfatlösung dargestellte Hydroxyd, welches in doppelbrechenden sphärischen Körnern von etwa 0,01 mm Durchmesser und dem mittleren Brechungsindex 2,14 erhalten wurde, sowie die Präparate von Doelter[551]) und van Bemmelen und Klobbie[289]). Über die röntgenographisch charakterisierten Produkte s. S. B 238 und Nachtrag, S. B 395.

Die gelben Ferrihydroxyde sind sehr hygroskopisch (Albrecht[1097]), Rodt[1160]), ihr *Wassergehalt* hängt von der Art der Darstellung und dem Trocknungsgrade ab. Man hat dem Wassergehalte früher große Bedeutung beigemessen, da man aus ihm auf das Auftreten bestimmter Hydrate schloß (vgl. die Zusammenstellung von Tommasi S. B 232). Viel wichtiger für die Bestimmung der Konstitution der Hydroxyde ist die Kenntnis der Entwässerungskurven, die, wie S. B 228 angeführt, zu einer ganz neuen Auffassung der Limonite geführt hat. Für die künstlichen gelben Hydroxyde liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Van Bemmelen[259]) stellte für das nach Philipps (S. B 234) dargestellte Hydroxyd beim stufenweisen Erhitzen in trockener Luft folgende Wassergehalte fest:

bei 15°	bei 100°	bei 150°
1,7 Mole	1,68 Mole	1,34 Mole.

Bis zu dieser Temperatur tritt also nur eine geringe Wasserabgabe ein. Bei 200° ändern sich die Verhältnisse plötzlich, indem nun innerhalb 16 Stunden das Wasser bis auf 0,38 Mole sinkt. Die weitere Wasserabgabe erfolgt wieder langsam (vgl. auch Fischer[550])). Der bei 200° rasch erfolgende Wasserverlust beträgt also sehr nahe ein Mol in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den natürlichen Limoniten (S. B 228). Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führten die Entwässerungsversuche von Posnjak und Merwin, über welche näheres bereits S. B 228 angegeben worden ist.

Während also diese Versuche nur die Existenz des Hydrates FeOOH vermuten lassen, und auch durch röntgenographische Prüfung bisher dieses Hydrat allein festgestellt worden ist (vgl. S. B 230), schließen Thiessen und Köppen[1161]) aus ihren Entwässerungsversuchen auf das Vorhandensein einer großen Zahl von Ferrioxydhydraten, nämlich: $Fe_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 4\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$. Die beiden ersten Hydrate werden als unsicher angesehen, die Verbindungen $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ sollen am beständigsten sein. Die Versuche von Thiessen und Köppen beziehen sich auf das Ferrihydroxyd, das bei der langsamen Hydrolyse von Ferriäthylat gewonnen wird (vgl. S. B 235 unter V). Zur Aufnahme der Entwässerungskurven (Isobaren und Isothermen) dienten besondere rasch arbeitende Zersetzungsverfahren. Die Isobaren wurden gewonnen, indem man die Präparate in einem beiderseits durch $CaCl_2$-Röhren verschlossenen Glasrohr stufenweise derart erhitzte, daß die Substanz auf jeder Stufe nur $^1/_2$ Stunde verblieb. (Vgl. dagegen z. B. die Arbeitsweise von Posnjak und Merwin S. B 228). Zur Aufnahme der Isothermen wurde der Wasserdampf, der dem Hydratwasser der Substanz entstammt, in kleinen Anteilen durch Evakuieren entzogen und hierauf die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes abgewartet. Nachdem die Dampftension an einem Hg-Manometer abgelesen war, wurde der Wasserverlust durch Wägung festgestellt. Dann erfolgte neuer Entzug von Wasserdampf usw., bis die Dampftension nur mehr etwa 2—3 mm betrug. Hierauf erhöhte man die Temperatur und nahm auf die angegebene Art eine neue Isotherme auf. Dies wurde bis zur vollständigen Entwässerung des Präparates fortgesetzt. Die gesamte Entwässerung beansprucht etwa 2—3 Wochen, während die Aufnahme einer Isotherme sonst ein Vielfaches dieser Zeit erfordert (vgl. z. B. van Bemmelen[361]). Es muß abgewartet werden, ob die spätere Forschung die Existenz der vielen von Thiessen und Köppen vermuteten Hydrate bestätigen wird.

Über das Verhalten der nach Albrecht, sowie Hahn und Hertrich hergestellten Präparate beim Entwässern siehe unten. Bezüglich der durchaus abweichenden Entwässerungskurve des roten Ferrihydroxydgels vgl. S. B 242.

Beim Erhitzen der gelben Hydroxyde tritt weder ein *Verglimmen* noch eine nachweisbare *Wärmetönung* ein (Muck[149]), Tommasi[206]), Endell und Riecke[670]). (Vgl. dagegen das Verhalten des rotbraunen Ferrihydroxydes S. B 250.)

Magnetismus: Veil[1047]) stellte an einem durch Oxydation von gefälltem FeS an der Luft erhaltenen gelben Hydroxyd fest, daß es eine kleinere Suszeptibilität besitzt als das rotbraune Gel. Beim Erhitzen unter Wasser nimmt die Suszeptibilität nur wenig zu. Das aus dem Hydroxyd durch Glühen gewonnene Oxyd ist schwächer magnetisch als das aus dem roten Hydroxyd gewonnene. Über den Magnetismus eines durch Zersetzung von Natriumferrit mit Wasser erhaltenen Hydroxydes nach Wallach vgl. S. B 246. Weitere Angaben über die magnetischen Eigenschaften gelber Hydroxyde finden sich auf S. B 238, 239.

Chemisches Verhalten.

Das Ferrihydroxyd ist amphoter. Der isoelektrische Punkt des gelben Hydroxydes (dargestellt durch Oxydation von $Fe(OH)_2$ an der Luft) liegt nach Krause[1070]) bei $p_H = 5,2$, während der des roten Hydroxydes bei $p_H = 7,7$ liegt (vgl. S. B 246). Das gelbe Hydroxyd hat demnach stärker saure Eigenschaften als das rote und neigt dementsprechend mehr zur Ferritbildung. Damit hängt auch zusammen, daß es durch NH_3 leicht peptisiert wird, eine Eigenschaft, die dem roten Kolloid fehlt (vgl. auch Stollenwerk, Wrangell[1004])).

Löslichkeit: Nach Tommasi[206]) (vgl. auch S. B 232) ist das nach einer modifizierten Methode von Philipps (S. B 234) hergestellte Hydroxyd in Eisessig kaum löslich; auch verdünnte Mineralsäuren, sowie konz. Salpetersäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur schwer. Konz. Salzsäure löst in einigen Minuten, $FeCl_3$ löst nicht. Ähnliches fand Krause[1070]) für das durch Oxydation von $Fe(OH)_2$ an der Luft gewonnene Hydroxyd. Außerdem stellte er fest, daß das Hydroxyd sich in 76 proz. NaOH leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löst (Ferritbildung, s. oben). 10 proz. NH_3, 0,01n-HCl, 0,01n-Essigsäure peptisieren (Krause[1082])).

Das nach Tommasi hergestellte gelbe Hydroxyd besitzt nach Hüttig und Zörner[1129]) eine viel geringere *katalytische Aktivität* als das rote Ferrihydrogel. Unter den S. B 248 angegebenen Bedingungen machte ein Präparat des gelben Hydroxydes aus H_2O_2-Lösung in 60 Minuten nur 20 cm³ Sauerstoff frei, während ein mit Ammoniak kalt gefälltes rotes Ferrihydroxyd 8 Tage nach seiner Herstellung in 17,2 Minuten schon 100 cm³ O_2 entwickelte. Beim Lagern bleibt die Aktivität des gelben Hydroxydes nahezu unverändert (ein 28 Jahre altes Präparat entwickelte in 60 Minuten 14,6 cm³ O_2), während die des roten Gels außerordentlich stark sinkt (innerhalb 29 Jahren von dem vorstehend angegebenen Wert auf eine Entwicklung von nur 10 cm³ O_2 in 90 Minuten) (vgl. auch S. B 225). (S. Nachtrag, S. B 395).

Über Unterschiede im *Adsorptionsvermögen* zwischen rotem und gelbem Hydroxyd vgl. z. B. Stollenwerk und Wrangell[1004]).

Konstitution: Van Bemmelen[259, 361]) faßte die Mehrzahl der gelben Hydroxyde — mit der bereits angeführten Ausnahme — ebenso wie das rote als Kolloid auf. Fischer[550]) und andere schlossen sich dieser Ansicht an. Doch machte schon Ruff[387]) unter Hinweis auf die große Beständigkeit des Körpers gegen Temperaturänderungen und hohen Druck darauf aufmerksam, daß man es wahrscheinlich mit einem Kristalloid zu tun habe. Die neuere Forschung hat dies wenigstens für eine Anzahl von Präparaten bestätigt.

Die kristallisierten gelben Ferrihydroxyde.

In allen Fällen, wo man mikroskopisch oder röntgenoskopisch den kristallisierten Zustand für ein künstlich hergestelltes Ferrihydroxyd feststellen konnte, hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung dem $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ entspricht. Dies gilt z. B. für das von Doelter[551]) durch Alterung von braunem Gel bei Wasserbadtemperaturen erhaltene kristallinische Hydrat; das von van Bemmelen und Klobbie[289, 379]) durch Zersetzung von hexagonalem Natriumferrit mit Wasser erhaltene kristallisierte (doppeltbrechende) Hydroxyd, das nicht hygroskopisch ist und bei 100° nur langsam H_2O verliert, war gleichfalls FeOOH und das von Posnjak und Merwin[751]) durch Hydrolyse von Ferrisulfatlösung hergestellte doppelbrechende Hydroxyd (s. oben) hatte dieselbe Zusammensetzung. Dies steht in bester Übereinstimmung damit, daß auch alle kristallisierten mikro- und kryptokristallinen Ferrihydroxydmineralien ausschließlich $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ als Grundstoff enthalten, und zwar zum Teil in α-, zum Teil in γ-Form. Während nun aber in allen mikro- oder kryptokristallinen Limoniten und Xanthosideriten nur die α-Form auftritt, hat für die auf verschiedenen Wegen dargestellten künstlichen kryptokristallinen Ferrihydroxyde das Röntgendiagramm sowohl die α-Form (Nadeleisenerz) wie auch die γ-Form (Rubinglimmer) erkennen lassen. Für eine größere Zahl der oben zusammengestellten gelben Hydroxyde fehlt allerdings noch die röntgenographische Identifizierung, so daß ihre Einreihung in diese Gruppe — wie bereits betont — hypothetisch ist. (S. Nachtrag, S. B 395.)

α-FeOOH: Nach Böhm[909]) entsteht es beim Erhitzen von rotem Ferrihydroxydgel mit 2n-KOH im Autoklaven (vgl. S. B 235)*), nach Albrecht[1097]) durch Oxydation einer Ferrobicarbonatlösung mit H_2O_2, Luft oder Sauerstoff. Die Ferrobicarbonatlösung wird durch Einwirkung von CO_2 auf fein verteiltes Eisen gewonnen. Über das Vorkommen in alten Ferrihydroxydsolen vgl. Böhm[909]), Zocher, Heller[1156]), über vereinzeltes Vorkommen im Rost vgl. Rodt[1160]).

Das Röntgendiagramm entspricht Taf. I, Fig. B 77; weitere Diagramme bei [1097]).

Nach dem Trocknen bei 100° leuchtend gelbes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht, sich in konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur, in verdünnter beim Kochen löst. Das nach Böhm hergestellte Hydrat hat nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung FeOOH (vgl. auch Wedekind und Albrecht[954, 1002])). Die von Albrecht erhaltenen Präparate weisen meist einen etwas höheren Wassergehalt auf; außerdem enthalten einige davon bestimmbare Mengen zweiwertigen Eisens.

Die spez. magnetische *Suszeptibilität* der Fe^{II}-freien, bei 100° getrockneten Produkte bestimmte Albrecht zu $35{,}6—36{,}1 \cdot 10^{-6}$; sie ändert sich nicht mit der Zeit. Für das nach Böhm hergestellte Hydroxyd fanden Wedekind und Albrecht[954, 1002]) $\chi = 40 \cdot 10^{-6}$.

Entwässerung (Übergang in α-Fe_2O_3): Das bei 100° getrocknete Hydroxyd gibt nach Albrecht auch bei vielstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° kein Wasser ab. In offenen Gefäßen beginnt dagegen bei 150° allmählich Wasser zu entweichen. Vollständig wasserfrei wird der Körper erst nach vierstündigem Erhitzen auf 600°. Die spez. magnetische Suszeptibilität sinkt während

*) Unter gewissen Bedingungen scheint beim Erhitzen von Ferrihydroxydgel mit Wasser oder Natronlauge im Autoklaven auch γ-FeOOH zu entstehen, denn nach Wedekind und Albrecht[954]) erwiesen sich einige so erhaltene Produkte nach dem Entwässern als ferromagnetisch. Die Angelegenheit bedarf noch der genaueren Prüfung.

der Entwässerung regelmäßig von etwa $36 \cdot 10^{-6}$ auf $23 \cdot 10^{-6}$. Das entstandene Oxyd zeigt das Röntgenbild des α-Fe_2O_3.

γ-**FeOOH**: Dieses Hydrat entsteht nach Böhm[1080]) bei der Oxydation des nach Mecklenburg und Rodt[730]) hergestellten Ferrisulfides (s. S. B 300) an der Luft, nach Albrecht[1097]) führt die von Hahn und Hertrich[831]) angegebene Fällungsmethode des Eisens (s. oben S. B 234) zur Bildung des γ-Hydrates. Die Methode besteht in der Oxydation von verdünnten Ferrosalzlösungen mit Jodat in Gegenwart von Thiosulfat bei nicht zu hoher Temperatur. Weiter bildet sich γ-FeOOH nach Baudisch bei der Oxydation von $FeCl_2$-Lösung in Gegenwart von Pyridin (s. Albrecht[1131]), nach Rodt[1160]) entsteht es auch bei der Fällung von Ferrosalzlösungen mit Alkalihydroxyd in Gegenwart von Hypochlorit oder Wasserstoffsuperoxyd, außerdem wird es häufig im Rost gefunden[1153])*). — Röntgendiagramm: Tafel I, Fig. B 78; ferner bei Albrecht[1097]).

Das nach Hahn, Hertrich[831]) dargestellte Hydrat hat rötlich-gelbe Farbe und besitzt eine spez. magnetische Suszeptibilität von 45—$49 \cdot 10^{-6}$ (Wedekind und Albrecht[954]), Albrecht[1097]).

Entwässerung (Übergang in γ-Fe_2O_3): Das γ-FeOOH ist nach Albrecht weniger stabil als das α-Hydrat. Schon bei 100° sinkt der Wassergehalt nach 72 Stunden auf 6,7 Proz. Die magnetische Suszeptibilität steigt während des Trocknens bei 100° so stark, daß sie sich in der magnetischen Wage nicht mehr messen läßt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 250° ist das Produkt stark ferromagnetisch und zeigt die Röntgeninterferenzen des γ-Fe_2O_3. Nach dem Erhitzen auf 600° sinkt die Suszeptibilität auf etwa $26 \cdot 10^{-6}$. Bei dieser Temperatur ist also das γ-Fe_2O_3 bereits in das α-Fe_2O_3 übergegangen, was durch das Röntgendiagramm bestätigt wird.

Die künstlich hergestellten α- und γ-Hydrate geben Röntgenspektren mit stark verbreiterten Linien, was auf sehr kleine und wenig ausgebildete Teilchen hindeutet. Dies wird durch die geringe scheinbare Dichte bestätigt. Auf 1 cm^3 gehen von den synthetischen Hydraten ca. 0,2 g, während von den fein gepulverten natürlichen Hydraten sich ca. 2 g, also die 10-fache Menge, im cm^3 unterbringen lassen. Auch die Hygroskopizität der künstlichen Hydrate entspricht der feinen Verteilung (Albrecht[1097])).

c) Das Ferrihydroxydgel, Eisen(3)-oxyd-hydrogel**).

Die Eigenschaften des rotbraunen Ferrihydroxydes werden, wie die aller Kolloide, zum großen Teil durch die Oberflächenstruktur und die damit zusammenhängenden Adsorptionserscheinungen bestimmt. Da diese eingehend im Kapitel Kolloidchemie behandelt werden, wird hier nur eine kurze Übersicht derselben gegeben; dagegen werden nachstehend hauptsächlich jene Eigenschaften besprochen, die zur Beurteilung des physikalischen und chemischen Charakters des rotbraunen Ferrihydroxydes und zur Kennzeichnung seiner Beziehungen zu den gelben Hydroxyden, den Ferrioxyden usw. von Bedeutung sind.

Darstellung: Das kolloide Ferrihydroxyd wird hauptsächlich durch Fällung einer Ferrisalzlösung mit Ammoniak oder Alkalilauge hergestellt. Im allgemeinen

*) Albrecht[1097]) weist darauf hin, daß vielleicht die H·-Konz. für die Bildung der α- oder γ-Form maßgebend sein kann.

**) Nachdem die ältere Bezeichnung „Oxydhydrat“ lange Zeit verpönt war, ist sie neuerdings wieder stark in Aufnahme gekommen, selbst wenn echte Hydroxyde sicher nachweisbar sind[1133]); hier werden die Bezeichnungen „Oxydhydrat“ und „Hydroxyd“ nicht unterschieden.

wird die Fällung der Chlorid-, Nitrat- oder Eisenalaunlösungen durch NH_4OH bevorzugt, weil Alkalien fest adsorbiert werden. Ein Zusatz der entsprechenden Ammoniumsalze ist mehrfach empfohlen worden, wahrscheinlich um eine das Auswaschen erleichternde Struktur des Niederschlages zu erzielen. Genauere Arbeitsvorschriften, die alle bezwecken, ein von Fremdelektrolyten möglichst freies Gel zu erhalten, findet man bei [361a, 387, 670, 738, 882b, 914, 1003, 1098]). Weiteres über den Fällungsvorgang von Ferrisalz mit OH'-Ionen vgl. S. B 194, sowie im Abschnitt Kolloidchemie. Elektrolytfreies Ferrihydroxyd erhält man durch Hydrolyse des reinen kristallisierten Ferriäthylates (Thiessen, Köppen[1161]), vgl. auch S. B 235). Über einen unbeständigen weißen Niederschlag, der beim Eingießen einer konz. Ferrisalzlösung in kaltes Ammoniak entstehen soll, vgl. Fischer[550]), Nicolardot[437]).

Das Gel bildet sich ferner bei der Hydrolyse von Ferrisalzlösungen[89]), bei der Koagulation der Eisenoxydsole mit Elektrolyten, bei Dialyse[914, 835]) usw.

Nach Krause[1070, 1082]) ist das rotbraune Gel stets mit gelbem (Meta-) Ferrihydroxyd vermengt. In dem aus $FeCl_3$ mit NH_3 bei Zimmertemperatur gefällten Niederschlag fand er z. B. 7,7 % gelbes Hydrat (in konz. Essigsäure unlöslicher Anteil); beim Lagern nimmt der Gehalt sehr zu (vgl. S. B 253). Da das gelbe Hydroxyd hauptsächlich bei langsam verlaufenden Reaktionen entsteht (vgl. S. B 234), so müssen in dem rotbraunen Gel um so größere Anteile an gelbem Hydrat vorhanden sein, je langsamer die Fällung geleitet wird. Tatsächlich scheiden sich bei der allmählichen Koagulation von Ferrioxydsolen mit sehr verdünnten Säuren oder Salzen einwertiger Anionen gelbe körnige, schwer lösliche Niederschläge ab, während konzentrierte Elektrolyte oder solche mit mehrwertigem Anion, die rasch ausflocken, das rotbraune gallertartige Hydroxyd liefern (Fischer[550]), Malfitano[552]), Weiser[763])). Freilich hat man diese Niederschläge bisher nicht als Gemenge von rotem und gelbem Hydroxyd angesehen.

Weiser[763]) führt die Unterschiede in der Farbe und Beschaffenheit dieser Niederschläge vielmehr in Anlehnung an die Verhältnisse beim Eisenoxyd (S. B 261) auf Verschiedenheiten in der Korngröße zurück in dem Sinne, daß die feinteiligen rasch gefällten Niederschläge rotbraun, die grobteiligen langsam gefällten gelb gefärbt seien. Die weitere Forschung muß entscheiden, ob außer den zweifellos vorhandenen Unterschieden in der Korngröße im Sinne von Krause auch Unterschiede in der chemischen Konstitution bestehen.

Existenz von Hydraten im Hydrogel: Ältere Ansichten zur Hydratfrage S. B 231 und unter „Eigenschaften". Aus der Form der Dampfspannungsisotherme und der Dampfdruck-Temperatur-Diagramme schloß van Bemmelen[259, 361]), daß in dem Gel kein bestimmtes Hydrat vorhanden sei, vielmehr sei der Körper als Adsorptionsverbindung von Wasser an Fe_2O_3 aufzufassen (vgl. auch S. B 232). Diese Ansicht blieb bis in die neueste Zeit herrschend, mitunter mit der kleinen Änderung, daß an Stelle der Adsorptionsverbindung eine feste Lösung des Wassers in Fe_2O_3 angenommen wird (Foote und Saxton[710, 734]), Posnjak und Merwin[751])).

In den letzten Jahren machten aber besonders Willstätter und Kraut (vgl. z. B. [963b]), sowie Haber[804, 912]) darauf aufmerksam, daß die Methode zur Ermittlung von chemischen Verbindungen in den Gelen aus dem Zustandsdiagramm unzuverlässig ist. Dem Vorhandensein einer bestimmten chemischen Verbindung muß hier nämlich nicht, wie bei den Kristalloiden, ein Knick in dem Zustandsdiagramm entsprechen, vielmehr ist eine kontinuierliche Kurve mit der Anwesenheit bestimmter Hydrate durchaus verträglich. Hüttig und Garside[1098]

kommen denn auch auf Grund theoretischer Überlegungen an Hand der Dampfdruckkurve, der Messung der spezifischen Wärmen usw. zu der Überzeugung, daß der größte Teil des in dem Ferrihydrogel vorhandenen Wassers in chemischer Bindung als $Fe(OH)_3$ oder $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$ (je nach dem Wassergehalt) zugegen sei. Besonders fest ist das Wasser bis zur Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (FeOOH) gebunden. (Näheres vgl. S. B 242, 243, 248.)

Nachstehend eine Übersicht über die neueren Versuche zur Isolierung oder zum Nachweis von bestimmten Hydraten:

Das von Willstätter und Kraut[882b]) bei der Isolierung der Al- und Sn-Oxydhydrate mit Erfolg angewendete Verfahren der Verdrängung des Gelwassers mit Aceton führte bei dem Ferrihydrogel zu Produkten mit 29, 30, 32 und 28 Proz. H_2O, während die Formel $Fe(OH)_3$ 33,7 Proz. H_2O erfordert (Willstätter, Kraut und Fremery[871])). Wenn also das Hydrat $Fe(OH)_3$ in dem Gel zugegen ist, so muß es jedenfalls sehr unbeständig sein und sich im Gegensatz zu dem $Al(OH)_3$ selbst bei der hier angewendeten milden Behandlung unter Wasserabgabe zersetzen. Auch Haber[804, 912]) schließt aus thermochemischen und anderen Daten, daß das $Fe(OH)_3$ weit unbeständiger sein müsse als die entsprechende Al-Verbindung, die als kristallisiertes Mineral (Hydrargillit) vorkommt und auch künstlich herstellbar ist.

Foote und Saxton[710, 734]) suchten die in dem Gel etwa vorhandenen Verbindungen durch Ausfrieren zu ermitteln. Bei Temperaturerniedrigung soll der Annahme gemäß nur das nicht chemisch gebundene Wasser ausfrieren; seine Menge kann aus der Volumenvermehrung während des Gefrierens berechnet werden, die im Dilatometer gemessen wird. Das Hydratwasser wird durch die Temperaturerniedrigung nicht beeinträchtigt; es ergibt sich aus der Differenz der gesamten und der durch Dilatation errechneten Wassermenge. Die Verfasser fanden jedoch keine stöchiometrischen Beziehungen zwischen dem Gehalt an Fe_2O_3 und H_2O. Möglicherweise liegt dies daran, daß die Voraussetzungen nicht ganz zutreffen, vor allem ist man in Unkenntnis über das Verhalten desjenigen Wassers, welches der Oberfläche der dispersen Phase direkt anliegt, also des adsorbierten Wassers (vgl. auch Kraut[963b])).

In der letzten Zeit versuchten Wedekind und Albrecht[954, 1002]) aus dem Zusammenhange zwischen der magnetischen Suszeptibilität und dem Wassergehalte von Ferrihydroxyd-Präparaten auf ev. Hydrate Schlüsse zu ziehen. Das Verfahren führte aber auch nicht zu dem gewünschten Ziel (vgl. S. B 245).

Im Röntgenlicht gibt das aus Ferrisalzlösungen mit Ammoniak gefällte Gel selbst bei langer Exposition keinerlei Interferenzstreifen, es besteht also auch auf diesem Wege keine Möglichkeit über das Vorhandensein bestimmter Verbindungen in dem Kolloid Aufschluß zu erhalten (Böhm und Niclassen[835]), Böhm[909]), Simon und Schmidt[914]), Hansen, Brownmiller[1041]), Hüttig und Garside[1098])). Ein anderes Verhalten zeigt das aus Ferrinitratlösungen durch Dialyse hergestellte Sol bzw. dessen Koagulate, die scharfe Röntgeninterferenzen liefern. Ob diese aber von Hydraten oder von basischen Salzen herrühren, ist unentschieden (vgl. Haber[804]), Böhm, Niclassen[835]), Böhm[909]), Simon, Schmidt[914])). Vgl. auch Abschnitt Kolloidchemie.

Eigenschaften.

Bildungswärme: Thomsen[183]) berechnete aus der Wärmetönung der Reaktion

$$Fe_2(SO_4)_3aq + 6\ KOHaq = 2\ Fe(OH)_3 + 3\ K_2SO_4aq + 59{,}94\ kcal$$

die Bildungswärme von Ferrihydroxyd (frisch gefälltes Gel) zu

$$2\,Fe + 1{,}5\,O_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 191{,}15\text{ kcal.}$$
$$2\,Fe(OH)_2 + 0{,}5\,O_2 + H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 54{,}58\text{ kcal.}$$

Berthelot[217]) fand $2\,Fe + 1{,}5\,O_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 191{,}2$ kcal.

Über die Neutralisationswärme des Ferrihydroxydes mit Salzsäure s. S. B 180, mit Flußsäure s. S. B 158, mit Schwefelsäure s. S. B 312, mit Salpetersäure s. S. B 341 mit Chlorsäure s. S. B 305.

Über die Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der thermochemischen Daten infolge Nichtberücksichtigung der Hydratisierungsstufe der Fällung und ihrer Zustandsenergie vgl. Haber[912]).

Dampfdruck (Entwässerung): In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger Entwässerungsversuche van Bemmelens[259]) zusammengestellt:

Behandlungsart	Mole H_2O auf 1 Mol Fe_2O_3 Rotbraunes Kolloid		
	frisch	6 Jahre alt	16 Jahre alt
In einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel bei ± 15°	6,2	5,32	1,75
An gewöhnlicher Luft bei ± 15° aufbewahrt	4,0—4,1	—	1,4—1,5
Über Schwefelsäure bei ± 15° aufbewahrt	1,6	1,05	0,73
An der Luft bei 100° getrocknet	1,37	0,81	0,51
Über Schwefelsäure bei 100° getrocknet	0,96	0,45	—
Bei 140° „	0,65	—	—
„ 150° „	0,57	0,42	—
„ 200° „	0,34	—	—
„ 270° „	0,28	—	—
„ 400—500° „	wasserfrei	—	—

Die Versuche wurden mit einem aus Ferrisalzlösungen mit Ammoniak gefällten Gel ausgeführt. Dieses besitzt demnach beim Trocknen an der Zimmerluft sehr nahe die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 4\,H_2O$ und behält sie selbst ein Jahr hindurch unverändert bei. Es ist also begreiflich, wenn Spring[352]) diese Substanz als echtes Hydrat ansah. Ein weiterer markanter Punkt existiert bei 100°. Nach 11 stündigem Erhitzen auf diese Temperatur in mit Schwefelsäure getrockneter Luft hatte das Hydroxyd genau die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Bei weiterem 6 Stunden langem Erhitzen sank der Wassergehalt nur unwesentlich, nämlich auf 0,96 Mole, und behielt diesen Wert weitere 6 Stunden bei. Auch in diesem Falle liegt demnach der Schluß auf ein bestimmtes Hydrat nahe (vgl. Schaffner[56]), Deville[91]), Schiff[113]), Muck[149]), Ramsay[195]), Tommasi[206])). Daß in beiden Fällen jedoch keine definierte Verbindung vorliegt, zeigt sich erstens daran, daß die Zusammensetzung des Produktes von der Dampftension der Umgebung abhängt — denn in feuchter Laboratoriumsluft auf 100° erhitzt, behielt das Kolloid ca. 1,37 Mole Wasser — und zweitens daran, daß das Ergebnis der Trocknung von dem Alter des Präparates abhängt. Das 6 Jahre an der Luft aufbewahrte Kolloid (Spalte II) gab beim Erhitzen auf 100° sein Wasser bis auf 0,81 Mole ab, das 16 Jahre alte Kolloid (Spalte III) bis auf 0,51 Mole. Zwischen 100° und 300° zerfällt das frisch hergestellte Kolloid langsam und regelmäßig weiter.

Die Befunde van Bemmelens wurden von vielen Forschern bestätigt. In der letzten Zeit nahmen Simon und Schmidt[914]) sowie Hüttig und Garside[1098]) die Entwässerungskurven des Ferrihydroxydes (hergestellt durch Fällung von $Fe(NO)_3$ oder $FeCl_3$ mit NH_3 bei 40° bis 70°) nochmals sorgfältig auf. Die Aus-

führung der Versuche erfolgte nach der von Hüttig[764, 802, 1083]) angegebenen isobaren Arbeitsweise im Tensieudiometer. In Fig. B 84 sind einzelne der von Hüttig und Garside erhaltenen Dampfdruckkurven wiedergegeben. Auf der Abszisse sind die Temperaturen aufgetragen, bis zu denen die Präparate erhitzt werden mußten, damit sich der Dampfdruck $p_{H_2O} = 10$ mm einstellte, auf der Ordinate die zugehörigen Wassergehalte des Bodenkörpers in Molen H_2O pro Mol Fe_2O_3.

Die ausgezogene Kurve A_1 entspricht einem frisch bereiteten Ferrihydroxyd, die gestrichelte Kurve A_1 dem gleichen Präparat, nachdem es etwa 74 Tage in einem zugeschmolzenen Reagensglas aufbewahrt worden war. Die ausgezogene Kurve B_1 entspricht einem Goethit (α-FeOOH), die Kurve B_2 einem Rubinglimmer (γ-FeOOH; bezüglich der beiden letzten Kurven vgl. S. B 225).

Das Ferrihydroxydgel zeigt also im Gegensatz zu den kristallisierten Mineralien eine durchaus kontinuierliche Dampfdruckkurve von der Form, wie sie für die kolloiden oder zumindest vorwiegend kolloiden Systeme bezeichnend ist. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Wassergehalt folgt den osmotischen Gesetzen, doch ist dies, wie Hüttig und Garside im Verein mit Simon feststellen, kein Grund, das in dem Gel vorhandene Wasser als vollständig frei anzunehmen; im Gegenteil ergeben theoretische Überlegungen, die sich nicht kurz wiedergeben lassen, daß sehr wahrscheinlich der Hauptteil des Wassers als $Fe(OH)_3$ ev. als $Fe(OH)_3 \cdot H_2O$ gebunden sei (vgl. auch S. B 241).

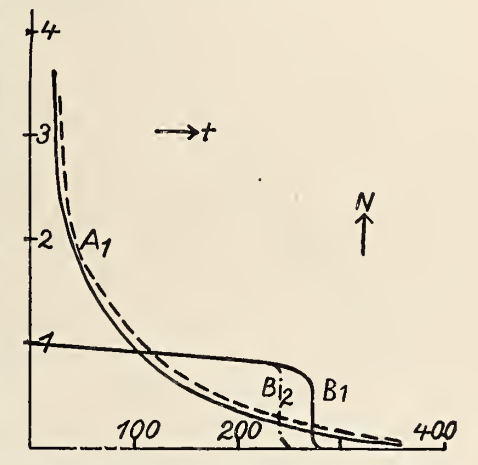


Fig. B 84. Isobare Dampfdruckkurven von Ferrihydroxyd nach Hüttig und Garside[1098]).

Über die Abhängigkeit des Verlaufes der Dampfdruckkurve von der Art der Herstellung des Ferrihydroxyd-Präparates vgl. Simon und Schmidt[914]).

Die Dampfspannungsisothermen des Ferrihydroxydes, die zuerst von van Bemmelen[361]) aufgenommen und in der letzten Zeit besonders von Hahn und seinen Mitarbeitern[870, 1003]) zur Aufklärung der Oberflächenstruktur des Gels verwertet wurden, kommen im Abschnitt Kolloidchemie zur Behandlung.

Spezifische Wärme: Hüttig und Garside[1098]) bestimmten bei ihrem Studium der Alterungserscheinungen (s. S. B 253) die spezifische Wärme von Ferrihydroxydpräparaten verschiedenen Wassergehaltes und Alters.

Das Ferrihydroxyd wurde durch Fällung von $FeCl_3$ mit NH_3 in der Wärme, Waschen bis zur nahezu völligen Entfernung des Chlors und je etwa 6stündiges Trocknen an der Luft bei Zimmertemperatur und bei 30° hergestellt. Das Präparat hatte die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3{,}721\ H_2O$. Durch weiteres Trocknen bei 30° an der Luft und bei 40° und 200° im Vakuum über P_2O_5 wurden Präparate mit Wassergehalten bis zur Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 0{,}14\ H_2O$ gewonnen, die als wasserhaltiges Fe_2O_3 anzusehen sind (vgl. unten). Auch die wasserärmsten Präparate lösten sich in Salzsäure leicht auf und verglimmten beim Erhitzen. Zum Studium der Alterungserscheinungen bei unverändertem Wassergehalt wurden die Präparate in Reagensgläser eingeschmolzen und bis zu 3 Monaten bei Zimmertemperatur lagern gelassen.

In Fig. B 85 sind die an den 2—3 Tage alten Präparaten gemessenen spezifischen Wärmen a in Abhängigkeit von dem Wassergehalt N der Präparate dargestellt, wobei mit N die Zahl Mole H_2O pro Mol Fe_2O_3 bezeichnet ist. Man sieht, daß die spezifische Wärme in dem Intervall von 0,2—1,0 Mol H_2O linear mit dem Wassergehalt ansteigt. Die spezifische Wärme des Präparates von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1\ H_2O = 0{,}2249$ liegt ungefähr in der Mitte zwischen der spezifischen Wärme des Goethits (g = 0,2040, s. S. B 226) und der spezifischen Wärme eines Systems bestehend aus dem Gemenge von 1 Fe_2O_3 (kristallisiert = 0,1608) + 1 H_2O (flüssig), die sich zu 0,2458 berechnet(e). Bei N = 1 hat die Kurve eine Diskontinuität. Die spez. Wärme nimmt von da ab rascher zu als dem vorhergehenden Verlauf entsprechen würde, das heißt, die scheinbare spezifische Wärme des Wassers (spez. Wärme des Präparates — spez. Wärme des krist. Fe_2O_3) ist in diesem Gebiete größer geworden. In Zusammenhang mit Beobachtungen an anderen Hydraten wird dies so gedeutet, daß bei einem höheren Wassergehalt, als der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ entspricht, das Wasser in dem Gel lockerer gebunden ist als bei niederem Wassergehalt. Als freie selbständige Phase ist das Wasser aber auch hier nicht vorhanden, da sonst die spezifische Wärme auch in diesem Gebiete linear ansteigen müßte. Unterhalb N = 0,2 verliert die Kurve ihren geradlinigen Verlauf, um bei N = 0 in den Wert des krist. Fe_2O_3 einzumünden. Extrapoliert man den zwischen N = 1 und N = 0,2 liegenden geradlinigen Ast gegen N = 0 (in der Fig. B 85 gestrichelt eingezeichnet), so ergibt sich daselbst für die spez. Wärme der Wert 0,175. Dieser Wert wird als spez. Wärme eines aktiven Fe_2O_3 angenommen, welches bei vorsichtiger Entwässerung des Hydrogels entstehen müßte, wenn dabei der Zusammentritt der Fe_2O_3-Moleküle zu Kristallaggregaten vermieden werden könnte. Tatsächlich gelingt die vollständige Entwässerung aber nicht ohne weitgehende Inaktivierung des Oxydes (vgl. S. B 254).

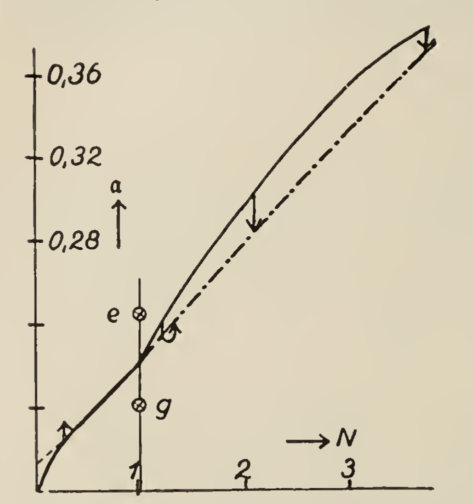


Fig. B 85. Spezifische Wärme von Ferrihydroxydpräparaten nach Hüttig und Garside[1098].

Die Messungen an längere Zeit gelagerten Präparaten ergaben, daß die spez. Wärme mit dem Alter sinkt, wenn das untersuchte Präparat mehr als 2 Mole Wasser enthält, bei einem Präparat mit 1,2 Molen Wasser trat nur ein vorübergehendes Sinken und dann ein Wiederansteigen auf den ursprünglichen Wert ein, bei dem wasserärmsten untersuchten Präparat mit N = 0,25 schließlich nahm die spez. Wärme umgekehrt zunächst etwas zu, um dann wieder zu fallen. Diese Änderungen der spez. Wärme mit der Zeit sind in der Figur durch Pfeile kenntlich gemacht. Das Sinken der spez. Wärme mit der Zeit wird als Verfestigung des Wassers in dem Gel in der Richtung zur Goethitbildung (dem im System Fe_2O_3 — H_2O die kleinste spez. Wärme zukommt), die Vergrößerung der spez. Wärme als Bildung von freiem Wasser und kristallisiertem Fe_2O_3 gedeutet (vgl. auch S. B 253).

Magnetische Suszeptibilität: Die Hydroxyde der Metalle sind im allgemeinen stärker magnetisierbar als die zugehörigen Oxyde. Dies gilt auch für das Ferrihydroxyd (Hausknecht[630]), Chaudron, Forestier[866])).*)

*) Über Ferrioxydhydrate, die eine kleinere Suszeptibilität haben als das Ferrioxyd stellen Wedekind und Albrecht[1002]) eine besondere Untersuchung in Aussicht.

Im übrigen hängen die magnetischen Eigenschaften des Ferrihydroxydes von der Art der Herstellung usw. ab. In der nachstehenden Tabelle sind die von Wedekind und Albrecht[954, 1002]) ausgeführten Messungen zusammengestellt.

Magnetische Massensuszeptibilität χ von Ferrioxydhydraten.

Art der Darstellung	$\chi \cdot 10^6$	% H_2O	Farbe
I. Durch Fällung mit Ammoniak gewonnene und der Acetontrocknung unterworfene Präparate	71	42,8	hellbraun
	73	40,5	
	86	32,8	
	88	30,0	
	103	25,1	
	105	24,7	
	117	24,3	
	155	22,1	
II. Durch Ultrafiltration kolloider Eisenoxydlösung gewonnen; mit Aceton und Äther getrocknet	32,5	22,3	braun
III. Aus Eisenpentacarbonyl durch Zersetzen mit 30 %-igem H_2O_2; mit Aceton getrocknet	56	22,4	
IV. Durch Eintragen von wasserfreiem Ferriammonsulfat in 35% Ammoniak gewonnen; acetontrocken	100	23,5	
V. Durch Eintragen von wasserfreiem Ferrisulfat in 35 % iges Ammoniak; acetontrocken	224	22,3	

Die unter I angegebenen Präparate sind aus Ferrisalzen durch Fällung mit Ammoniak gewonnen und hierauf dem Acetontrocknungsverfahren von Willstätter (s. S. B 241) unterworfen worden. Wie man sieht, nimmt die magnetische Suszeptibilität mit abnehmendem Wassergehalt zu. (Über den Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Wassergehalt vgl. auch [955]).) Erniedrigt man den Wassergehalt des mit Ammoniak gefällten Hydroxydes weiter, indem man das Präparat unter Wasser längere Zeit auf 100^0 erhitzt, so steigt die Suszeptibilität bis zu einem Maximum an (280—$420 \cdot 10^{-6}$), um dann rasch auf den Wert des Oxydes abzufallen. Der Wassergehalt, bei dem das Maximum liegt, ist je nach der Arbeitsweise verschieden (10—15 Proz.), so daß wohl auf die Existenz eines stark magnetisierbaren Hydroxydes, nicht aber auf dessen Formel zu schließen ist. Wie überdies an den unter II, III, IV und V verzeichneten Präparaten zu erkennen ist, hängt die Suszeptibilität auch bei gleichem Wassergehalt sehr von der Art der Herstellung der Eisenhydroxyde ab.

Auch das Alter des Gels hat einen Einfluß auf die Suszeptibilität. An einem Präparat stellten Wedekind und Albrecht z. B. fest, daß die Suszeptibilität nach 10 Monate langem Lagern bei Zimmertemperatur um etwa 50 Proz. des Anfangswertes zugenommen hatte.

Herroun und Wilson[1079]) erhielten für ein gefälltes und nachher bei etwa 100^0 getrocknetes Ferrihydroxyd, das annähernd die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (24,7 Proz. H_2O) hatte, die magnetische Suszeptibilität $127 \cdot 10^{-6}$ bis $147 \cdot 10^{-6}$, für ein Präparat von der Formel $2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ (14,4 Proz.) die Suszeptibilität $102 \cdot 10^{-6}$ bis $115 \cdot 10^{-6}$. Weitere Messungen vgl. Quartaroli[711]).

Wallach[669]) beschäftigte sich mit dem Studium der Änderung der Magnetisierung von Eisenhydroxydpräparaten mit der Temperatur. Kurve 1 (Fig. B 86) entspricht einem aus einer verdünnten Ferrichloridlösung mit Ammoniak kalt

gefälltem Hydrat, Kurve II einem Hydroxyd, das aus dem Sol von Péan de St.-Gilles durch heiße Fällung gewonnen wurde und Kurve III einem Oxyd, das aus Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser erhalten wurde (s. S. B 234). Die Werte des gestrichelten Teiles der Kurve sind mit 50 zu multiplizieren. Man sieht, daß die Suszeptibilität des mit Ammoniak gefällten Hydroxydes zunächst mit einem leichten Knick bei 120° bis auf 200° ansteigt, um dann plötzlich abzufallen. Oberhalb 300° findet noch eine langsame Abnahme der Suszeptibilität bis auf etwa 650° statt, bei weiterem Erhitzen erfolgt wieder ein schwacher Anstieg. Ähnlich ist der Verlauf der Kurve III, nur sind die einzelnen Werte, wie gesagt, 50 mal größer als die des rotbraunen Oxydes. Das Oxyd von Péan de St.-Gilles zeigt von Anfang an einen Abfall in der Suszeptibilität, der oberhalb 200° plötzlich stark wird. Bei 350° vereinigt sich die Kurve dieses Präparates mit der Kurve I.

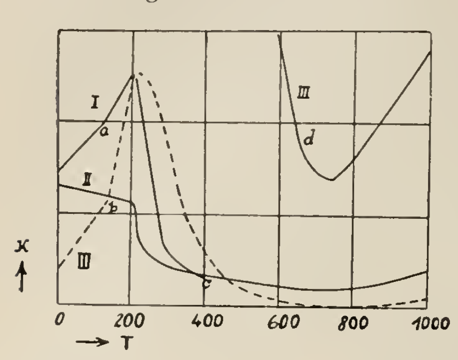


Fig. B 86. Änderung der magnetischen Volumen-Suszeptibilität $\varkappa$ von Ferrioxydhydraten mit der Temperatur nach Wallach[669]).

Veil[832, 956]) stellte eine nicht ganz verständliche Zunahme des Magnetismus fest, welche eintritt, wenn man das mit Ammoniak kalt gefällte Hydroxyd im geschlossenen Rohr mit Wasser auf höhere Temperaturen (120—210°) erhitzt, es hierauf in Salzsäure löst, mit Ammoniak fällt und das Erhitzen wiederholt. Die Verfasserin gibt folgende Tabelle an:

Molekulare Magnetisierungskoeffizienten in relativen Werten.

	Nach dem Erhitzen auf							
	120°		150°		180°		210°	
	Hydroxyd	Oxyd	Hydroxyd	Oxyd	Hydroxyd	Oxyd	Hydroxyd	Oxyd
1. Fällung	4,8	4,6	12,4	4,6	9,6	8,5	9,0	10,6
2. „	28,5	24,1	17,7	19,5	12,0	19,6	15,8	18,5
3. „	26,6	22,5	13,3	24,0	18,0	17,3	24,0	18,8

Das zu den Versuchen verwendete, kalt gefällte Hydroxyd hatte unmittelbar nach der Herstellung einen Magnetisierungskoeffizienten von 9,8 Einheiten, wenn der Koeffizient des aus dem Hydroxyd durch Glühen auf 500—600° erhaltenen Oxydes gleich 1 gesetzt wurde. Auf diese Einheit sind alle Zahlen der Tabelle bezogen. Wie man sieht, beträgt die Steigerung des Magnetisierungskoeffizienten ein Vielfaches des ursprünglichen Wertes. Die Koeffizienten der Oxyde, die man aus den wie vor behandelten Proben durch Erhitzen auf 500—600° erhält, sind nicht sehr verschieden von jenen der Hydroxydpräparate. Auch die Magnetisierungskoeffizienten der Oxyde sollen also bei Wiederholung der angegebenen Operationen zunehmen.

Weitere Untersuchungen über die magnetische Suszeptibilität von Eisenhydroxydpräparaten findet man bei Berkmann und Zocher[957]); Messungen der Hysteresis bei Berndt[492]).

Der isoelektrische Punkt des rotbraunen Ferrihydroxydes liegt nach Krause[931, 1070]) bei $p_H = 7,7$; über den des gelben Hydroxydes vgl. S. B 237.

Löslichkeit: Almkvist[738]) bestimmt die Löslichkeit des aus Ammoniumferrisulfatlösung mit Ammoniak kochend gefällten und mit Wasser ausgewaschenen Niederschlages durch andauerndes Schütteln mit Wasser von 20° und kolorimetrische Ermittlung des in Lösung gegangenen Anteiles. Im Mittel von zwei Bestimmungen wurde eine Löslichkeit von 0,151 mg $Fe(OH)_3$ pro Liter (20°) gefunden.

Das Löslichkeitsprodukt des Ferrihydroxydes wurde von Jellinek und Gordon[867]) bestimmt, indem eine mit überschüssigem Kaliumchlorid (als Aussalzmittel) versetzte 0,1n $FeCl_3$-Lösung mit wechselnden Mengen Natronlauge versetzt und in der Lösung einerseits die Wasserstoffionenkonzentration (elektrometrisch), andererseits die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration (gewichtsanalytisch oder kolorimetrisch) bestimmt wurde. Für 14° ergab sich das Löslichkeitsprodukt $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\,[OH']^3$ im Mittel von 5 gut übereinstimmenden Versuchen zu $10^{-37,9}$ ($3{,}2 \cdot 10^{-8}$ g/l), was zu Almkvists Zahl gar nicht stimmt.

Britton[908]) berechnete das Löslichkeitsprodukt des Ferrihydroxydes aus den Wasserstoffexponenten beim ersten Auftreten einer Trübung während der Neutralisation von Ferrichlorid mittels Alkali zu $10^{-37,7}$. Der Wert stimmt demnach mit dem von Jellinek und Gordon gefundenen sehr gut überein.

Über die Versuche, das Löslichkeitsprodukt des Ferrihydroxydes aus thermischen und elektrischen Daten unter Zugrundelegung der Thomsonschen Regel zu berechnen, vgl. Bodländer[353]), E. Müller[487, 725]), Jellinek, Gordon[867]), Ruff, Hirsch[929a]). Die erhaltenen Zahlen sind recht unsicher und sollen daher nicht angeführt werden. Weitere annähernde Angaben über die Löslichkeit des Ferrihydroxydes findet man bei Weimarn[470]). (S. Nachtrag, S. B 395.)

Löslichkeit in Säuren, Alkalien usw.: Das rotbraune Hydrogel ist in Säuren viel leichter löslich als die gelben Hydroxyde. In Mineralsäuren löst es sich ohne weiteres, aber auch in konz. Essigsäure geht es leicht in Lösung, während das gelbe Hydroxyd in dieser kaum löslich ist. Krause[1070, 1082]) benutzt den Unterschied der Löslichkeiten in Essigsäure, um das rote (Ortho-) von dem gelben (Meta-)Ferrioxydhydrat zu trennen.

Die Löslichkeit des Ferrihydroxydes in Säuren hängt im übrigen von der Art der Herstellung und von dem Alter ab, vgl. z. B. [89, 206, 871]) und S. B 248. Die folgende von van Bemmelen[259]) angegebene Tabelle veranschaulicht den Einfluß der Fällungstemperatur mit Ammoniak auf die Löslichkeit des Niederschlages in Säuren:

Fällungstemperatur	Löslichkeit in		
	Essigsäure	Salpetersäure	Salzsäure
Zimmertemperatur	leicht löslich	leicht löslich	sehr leicht löslich
50—60°	fast unlöslich	schwer löslich bei gewöhnl. Temp., leicht in der Wärme	löslich
Siedehitze	unlöslich	sowohl bei gewöhnl. Temp. wie in der Wärme unlöslich	löslich

Im Sinne der Auffassung von Krause (s. oben und S. B 240, 253) können diese Verschiedenheiten in der Löslichkeit auf größere oder kleinere Beimengungen von gelbem Hydroxyd zu dem roten Gel zurückgeführt werden, doch steht der Nachweis dafür noch aus.

In 76prozentiger Natronlauge ist das rote Ferrihydroxyd zum Unterschied von dem gelben nicht vollständig löslich, 10prozentiges NH_3, 0,01n-HCl und 0,01n-CH_3COOH peptisieren im Gegensatz zu dem gelben Hydroxyd nicht (Krause[1070, 1082]). $FeCl_3$-Lösung löst das rote Ferrihydroxyd leicht auf (vgl. die Tabelle S. B 232); über die Löslichkeit in hydroxylhaltigen org. Sustanzen vgl. S. B 141; über die Löslichkeit in Zuckerlösungen vgl. Stelle[381b]).

Chemische Wirksamkeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt und Alter: Im Zusammenhang mit ihren Studien über die Alterungserscheinungen (S. B 253) untersuchten Hüttig und Garside[1098]) den Einfluß des Wassergehaltes und des Alters von Ferrihydroxydpräparaten auf deren „aktive“ Eigenschaften. Als Maß derselben dienten die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung einer H_2O_2-Lösung, die Geschwindigkeit der Umsetzung mit H_2S und schließlich die Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure.

Zur Messung der katalytischen Wirksamkeit wurde für eine 0,2 g Fe_2O_3 entsprechende Menge jedes Präparates die Anzahl Minuten (α) bestimmt, die erforderlich ist, um aus einer H_2O_2-Lösung (5 cm³ 30 Proz. $H_2O_2 + 50$ cm³ Wasser) bei 20° 100 cm³ O_2 zu entwickeln.

Zum Vergleich der chemischen Reaktivität wurde die Anzahl cm³H_2S-Gas (β) gemessen, mit denen eine 0,2 g Fe_2O_3 entsprechende Menge der Präparate in einer stimmten Zeit unter stets gleichbleibenden Umständen in Reaktion tritt (über die Reaktion zwischen $Fe(OH)_3$ und H_2S vgl. S. B 300).

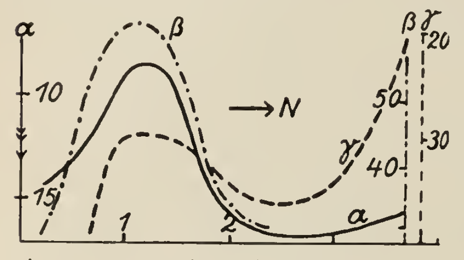


Fig. B 87. Aktive Eigenschaften von frischen Ferrihydroxydpräparaten nach Hüttig und Garside[1098]).

Zum Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeit wurde eine 0,2 g Fe_2O_3 entsprechende Menge der Präparate mit 1000 cm³ 0,5n-HCl bei 20° geschüttelt und die Anzahl Minuten (γ) bestimmt, die zur vollständigen Auflösung notwendig sind.

Die Werte von α, β und γ bilden ein Maß für die „Aktivität“, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß die Werte von β mit steigender Aktivität zunehmen, die Werte von α und γ dagegen abnehmen. In Fig. B 87 sind die aktiven Eigenschaften der einzelnen Präparate (mit verschiedenem Wassergehalt N) in ihrem jüngsten Zustand dargestellt. Die Werte von β sind auf der Ordinatenachse, wie üblich, von unten nach oben aufgetragen, die Werte von α und γ in entgegengesetzter Richtung. Man sieht, daß die Änderungen der katalytischen Wirksamkeit, der chemischen Reaktivität und der Auflösungsgeschwindigkeit durchweg parallel gehen. Die wasserärmsten Präparate zeigen eine geringe Aktivität. Mit steigendem Wassergehalt N (Mole H_2O pro Mol Fe_2O_3) bei angenähert gleichem Alter steigt die Aktivität, um bei etwa N = 1 ein scharf ausgeprägtes Maximum zu erreichen. Bei weiter ansteigendem Wassergehalte sinkt die Aktivität und erreicht zwischen N = 2 und N = 3 ein Minimum. Oberhalb N = 3 steigt die Aktivität wieder an.

Beim Altern der Präparate tritt die auffällige Erscheinung ein, daß die Aktivitäten auf und ab pendeln, d. h. zuerst schwächer, dann wieder stärker werden usw., doch sind die Schwankungen bei den Präparaten mit verschiedenem Wassergehalt verschieden stark ausgeprägt. Fig. B 88 bezieht sich auf ein Präparat mit N = 0,733, Fig. B 89 auf N = 3,721 und Fig. B 90 auf N = 1,233. Man sieht, daß das „Pendeln“ der Aktivitäten mit der Zeit bei den Präparaten, deren Wassergehalt in der Nähe der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ liegt, am deutlichsten ausgeprägt ist.

Die vorstehenden Ergebnisse wurden durch neue, von Hüttig und Zörner[1129]) ausgeführte Versuche im wesentlichen bestätigt, außerdem in mancher Hinsicht ergänzt. So wurde festgestellt, daß ein unter Wasser alterndes Präparat, ein rascheres Absinken der Aktivitätswerte aufweist, als das gleiche an der Luft alternde Präparat. Ein Präparat, das bis zu einem bestimmten Grade entwässert und dann wieder in einem Überschuß an Wasser aufgeschlämmt wurde, zeigt nicht wieder die Aktivitätswerte des ursprünglichen ungetrockneten Präparates. Erhöhung der Temperatur bewirkt eine raschere Abnahme der Aktivitätswerte. Bei jahrelanger Lagerung sinken die Aktivitätswerte des roten Gels unter die Werte, die sich für das gelbe Ferrioxydhydrat bei gleich langer Lagerung ergeben (vgl. S. B 237). Wegen der Erklärung der verschiedenen Beobachtungen, insbesondere der Erscheinung des „Pendelns“ der Aktivitätswerte sei auf die Originalarbeiten von Hüttig und seinen Mitarbeitern[1098, 1129, 1141]) verwiesen.

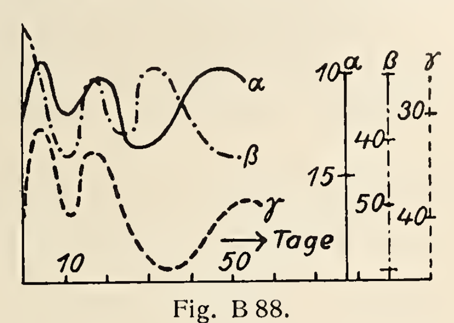


Fig. B 88.

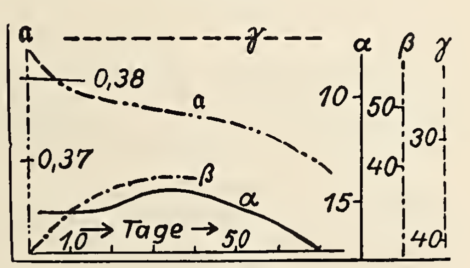


Fig. B 89.

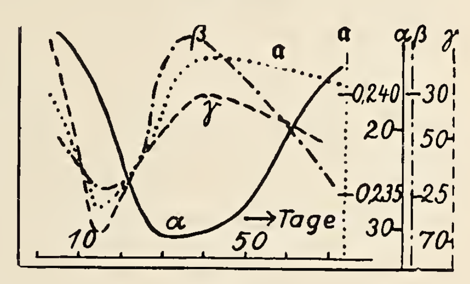


Fig. B 90.

Fig. B 88, 89, 90. Änderung der aktiven Eigenschaften von Ferrihydroxydpräparaten mit dem Alter nach Hüttig und Garside[1098]).

Eine Reaktion, an welcher die Verminderung der Reaktionsfähigkeit des Gels mit dem Alter besonders deutlich zu beobachten ist, haben Wedekind mit Albrecht[954]) und Fischer[1005]) aufgefunden. Ein frisch hergestelltes und der Acetontrocknung nach Willstätter (s. S. B 241) unterworfenes Präparat wird nach dem Übergießen mit wäßriger Blausäure allmählich schwarz; die überstehende Flüssigkeit zeigt eine intensive rotviolette Färbung. Der schwarze Körper ist eine Sorptionsverbindung von Berlinerblau an Eisen(III)-Oxyd, während die Zusammensetzung des violetten Körpers nicht bekannt ist. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, daß zunächst das Ferrioxyd durch die Blausäure zu Ferrooxyd reduziert wird, welches sich dann in der überschüssigen Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure löst. Diese verbindet sich in der zweiten Phase mit dem im Überschuß vorhandenen Ferrioxydhydrat zu Berlinerblau, welches sich dann in letzter Phase sofort mit dem noch vorhandenen Eisenoxydhydrat zur schwarzen irreversiblen Sorptionsverbindung vereinigt.

In bezug auf das Verhalten gegen Cyanwasserstoff kann man nun vier Altersstufen des Ferrihydroxydes unterscheiden, wie sich aus der nachfolgenden Tabelle (S. B 250) ergibt.

Je 1 cm^3 Eisenoxydhydrat-Paste wurde mit 10 cm^3 1,5 prozentiger Blausäure versetzt.

Die Zahlen der Tabelle gelten nur angenähert und sind auch nicht immer reproduzierbar, da sich die einzelnen Pasten, ohne daß merkbare Unterschiede in der Herstellung vorhanden sind, mehr oder weniger unterscheiden. Die ver-

schiedenen Alterungsstufen bzw. die Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit sind nur auf die erste Reaktionsphase, d. h. auf die primäre Reduktion des Eisenoxydes durch Blausäure, zu beziehen, da die zweite und dritte Reaktionsphase durch die Alterung des Gels nicht beeinflußt werden.

	Alter der Paste in Tagen	Dunkelfärbung nach etwa	Violettfärbung der Flüssigkeit nach etwa
1. Stufe	0	15 Min.	36^h (nach 60^h reine Blaufärbung)
2. Stufe	1	15 „	24^h
	5	30 „	48^h (Violettfärbung schwach)
	9	60 „	72^h „ „
	15	90 „	144^h „ „
			∞
3. Stufe	25	24^h	
4. Stufe	49	∞	∞

Verglimmen: Das rotbraune Ferrihydroxyd zeigt zum Unterschied von dem gelben Hydroxyd (S. B 232 u. 237) (Muck[149]), Tommasi[206])) beim Erhitzen ein „Verglimmen". Die Erscheinung ist am besten zu beobachten, wenn man das Präparat zu einer dünnen Platte preßt und kleine Stückchen davon in einem Tiegel zuerst langsam und nach der Vertreibung des Wassers rasch auf Rotglut erhitzt. Es tritt dann eine plötzliche Umwandlungsreaktion mit starker Wärmeentwicklung ein, so daß die ganze Masse erglüht. Die Erscheinung wird besonders deutlich an dem aus einer nicht zu konzentrierten Ferrisalzlösung mit Ammoniak oder Alkali gefällten Niederschlag wahrgenommen. Das Hydroxyd muß, besonders, wenn es kalt gefällt war, sehr sorgfältig ausgewaschen werden[607, 958]).

Nach L. Wöhler und Wehrung[607, 958]) tritt das Verglimmen bei 538° ein; Endell und Rieke[670]) geben eine Verglühtemperatur von etwa 450° an, Wallach[669]) und Blanc[959]) eine solche von etwa 400°. Le Chatelier[246]) fand eine Umwandlungstemperatur von 950°, die aber sicherlich viel zu hoch ist. Im übrigen hängt die Temperatur sehr von der Menge der angewendeten Substanz und von der Versuchsanordnung ab.

Nach Endell und Rieke tritt beim Erhitzen von 5 g $Fe(OH)_3$ in einem kleinen Porzellantiegel im Moment des Verglühens eine Temperatursteigerung von etwa 80° ein.

Die bei etwa 400° stattfindende Umwandlung des Eisenoxydes äußert sich nach Chaudron und Forestier[866]) außer durch die auftretende Wärmeentwicklung auch durch eine plötzlich stattfindende Kontraktion, die bei einem durch Pressen hergestellten Stabe von Ferrihydroxyd etwa 30 Proz. der Länge ausmacht.

Wie bereits Berzelius[27]) beobachtete, hängt das Verglimmen nicht mit der Wasserabgabe aus dem Hydrat zusammen, denn auch das aus dem Hydrat durch sorgfältiges Trocknen unter der Verglühtemperatur erhaltene Oxyd zeigt das Phänomen und zwar findet die Reaktion ohne Gewichtsänderung statt (vgl. auch [607, 958])). Nach Hüttig und Garside[1098]) läßt sich das Oxyd jedoch in aktivem, also verglimmfähigem Zustande nicht wasserfrei darstellen. Mit der Entfernung der letzten Anteile des Wassers findet stets Inaktivierung statt (vgl. auch S. B 254). Berzelius sah das Verglimmen als Ausfluß der Allotropie an, in unserem Falle also als Übergang des amorphen Eisenoxydes in das kristallisierte. Böhm[915]) vertritt in der letzten Zeit dieselbe Anschauung, da er zu bemerken glaubte, daß

nur amorphe Oxyde die Glüherscheinung geben, und daß nach dem Verglimmen der Stoff kristallisiert ist. L. Wöhler und Wehrung fanden jedoch schon früher, daß das Verglühen nicht als innermolekularer Vorgang anzusehen ist, sondern als plötzlicher Verlust an Oberflächenenergie des entwässerten Kolloides bei nicht zu langsamem Erhitzen. Das häufig beobachtete Kristallinischwerden des Stoffes wäre als sekundäre Erscheinung zu betrachten, nämlich als Folge des vorangegangenen Erhitzens und insbesondere der durch das Verglühen bewirkten inneren Temperaturerhöhung. Auch Blanc[959]) wendet sich gegen die Böhmsche Auffassung, da er auch an kristallinischen Stoffen die Glüherscheinung beobachten konnte.

Außer dem durch Fällung mit Ammoniak aus Ferrisalzlösungen erzeugten Ferrihydroxyd zeigt auch das aus dem Sol von Péan de St.-Gilles gewonnene Kolloid bei etwa 400° eine schwache Wärmeentwicklung. Über die Erscheinung des Verglimmens bei natürlichen Ferrihydroxydmineralien vgl. S. B 231.

Adsorptionserscheinungen: Das kolloide Ferrihydroxyd ist ebenso wie andere Kolloide in sehr hohem Maße befähigt, fremde Stoffe zu adsorbieren. Da die Adsorption eine Oberflächenwirkung ist, hängt ihr Betrag naturgemäß von der Oberflächenentwicklung des Hydrates ab, und diese ist wieder eine Funktion der Herstellungsweise, des Alters, der Temperatur usw. Genaueres über die Adsorption und die ihr zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten vgl. im Abschnitt „Kolloidchemie".

Durch eine besonders große Oberflächenentwicklung ist das aus Ferrisalzen und Ammoniak oder Alkalilauge kalt gefällte Hydroxyd ausgezeichnet. Nach den Untersuchungen von Hahn[870, 960]), sowie Wedekind und Fischer[1005]) übertrifft die Oberflächenentwicklung und damit die Adsorptionsfähigkeit des mit Ammoniak gefällten Hydroxydes jene der aus den Oxydsolen gewonnenen Präparate bei weitem.

Aus der analytischen Chemie ist bekannt, daß das Ferrihydroxyd bei der Fällung aus Ferrisalzlösungen mit Ammoniak die verschiedensten Salze mit niederreißt. Verhältnismäßig gering ist die Adsorption von Calium- und Ammoniumsalzen, in weit höherem Maße werden die Karbonate und Hydroxyde der Erdalkalien und schweren Metalle adsorbiert. Aus Na_3PO_4, Na-citrat und ähnlichen Salzen werden hauptsächlich die Anionen zurückgehalten (vgl. u. a. Warrington[156]), van Bemmelen[375]), Sen[1006])). Toporescu[765]) und Charriou[782]) stellten eingehende Versuche über die Adsorption von Calcium-, Magnesium-, Kupfer- und Nickelhydroxyd bei der Fällung des Eisenhydroxydes mit Ammoniak im Hinblick auf die analytische Trennung dieser Metalle von Eisen an. (Vgl. auch Vincent[819])).

Die sehr weitgehende Adsorption von Bleihydroxyd durch Ferrihydroxyd kann zur bequemen Herstellung bleifreier Reagenzien Anwendung finden (Wilkie[517])). Auf der Adsorption der arsenigen Säure durch Ferrihydroxyd beruht die Anwendung des gefällten Eisenhydroxydes als Gegengift bei Arsenvergiftungen. (Näheres s. S. B 357.) Die Arsensäure wird in demselben Maße aufgenommen wie die arsenige Säure (Lockemann und Paucke[582])). Die ebenfalls sehr starke Adsorption der Phosphorsäure ist nur zum kleinsten Teile reversibel, da sich in dem Niederschlag die Adsorptionsverbindung sehr bald in eine echte chemische Verbindung umwandelt (Wedekind[961])). Über die Abhängigkeit der Adsorption von PO_4H'' von der H-Ionenkonzentration vgl. Angelescu und Balanescu[1104]), über den Adsorptionsrückgang mit dem Alter Stollenwerk und Wrangell[1004]); weitere Angaben über die Adsorption von HPO_4'' s. oben.

Bekannt ist die Fähigkeit des Ferrihydroxydes, viele Radioelemente aus ihren Lösungen niederzuschlagen. Man macht hiervon bei der Gewinnung dieser Elemente Gebrauch. Gewisse Radioelemente lassen sich voneinander auf Grund der Tatsache trennen, daß der Ferrihydroxydniederschlag eine mit der Wasserstoffionenkonzentration veränderliche Adsorptionsfähigkeit für das eine oder andere Element besitzt. So gelingt z. B. die Trennung des Thoriums B vom Thorium C durch Fällung des Eisenhydroxydes in schwach saurer Lösung, wodurch vorwiegend Thorium C aufgenommen wird (Mc Coy, Viol[631]), Cranston, Burnett[783])). Auch eine partielle Trennung von Isotopen läßt sich auf die spezifische Adsorptionsfähigkeit des Eisenhydroxydes begründen (Cranston, Hutton[833])).

In Gegenwart von Thorium X oder Radium mit Ammoniak kalt gefälltes Eisenhydroxyd ist dadurch ausgezeichnet, daß es den Austritt der von dem Radioelement entwickelten Emanation fast gar nicht behindert (Herschfinkel[518]), O. Hahn, Heidenhain[960])). Diese Eigenschaft läßt sich zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit des Eisenhydroxydes und der Alterungsvorgänge desselben verwenden (O. Hahn und Mitarbeiter[870, 962, 1003])). Bezüglich weiterer Anwendungen der Adsorptionsfähigkeit des Eisenhydroxydes gegenüber Radioelementen vgl. die zusammenfassende Darstellung von Paneth[803]).

Das Ferrihydroxydgel ist weiter ein ausgezeichnetes Mittel, um saure Farbstoffe aus einer Lösung aufzunehmen. Basische Farbstoffe werden nicht adsorbiert (Graf zu Leiningen[708]), Michaelis, Rona[752]), vgl. auch Rohland[632]), Bull, Adams[784])). Über die Anwendbarkeit des Ferrihydroxydes als Enteiweißungsmittel vgl. Rona, Michaelis[493]), Rakusin[709])). Über die Adsorption von organischen Säuren und anderen organischen Verbindungen siehe Rohland[519]), W. Biltz[633]), Sen[1006]).

Das Ferrihydroxyd vermag auch in sehr hohem Maße Gase und Dämpfe aufzunehmen. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des hydratischen Eisenoxydes zur Gewinnung von Benzol, Aceton (Furness[834]), Hoffert[916]), Perry[1007])), Schwefelwasserstoff (Gedel[439]), Anderson[671]), Weymann[740]), Dunkley[917]), Gluud, Schönfelder[1008], vgl. auch S. B 300) usw. aus Gasen und Dämpfen. Über die Adsorption von H_2O, CO und CO_2 vgl. Benton[826a]); über die Adsorption von Kohlensäure vgl. auch Tillmanns und Mitarbeiter[1103]).

Vergleichende Untersuchungen über die Adsorption verschiedener Stoffe durch Ferri-, Chrom- und Aluminiumhydroxyd hat Sen[1033c, 1119]) ausgeführt.

Alterungserscheinungen, Übergang in kristallisierte Stoffe: Ebenso wie die kolloiden Hydroxyde anderer Metalle zeigt auch das kolloide Ferrihydroxyd die Erscheinung des Alterns, d. h. es verändert seine Eigenschaften beim Aufbewahren an der Luft oder unter Wasser und Lösungen, ebenso bei Temperaturerhöhung (event. auch beim Ausfrieren, vgl. dazu Ruff[387]), Wölbling[606]), Pickering[739]), Hepburn[951])) in dem Sinne, daß seine Reaktionsfähigkeit abnimmt (Beispiele dafür vgl. S. B 248 ff,). Die Alterungserscheinungen sind demnach von einer Wärmeentwicklung (Energieabgabe) begleitet. Auch die physikalischen „Konstanten", wie die Bildungswärme (S. B 242), die spezifische Wärme (S. B 243), die magnetische Suszeptibilität (S. B 245) ändern sich mit dem Alter. Die Ursachen dieser Alterungserscheinungen sind sehr verwickelter Natur. Sie hängen einerseits mit einer Verminderung der inneren Oberfläche und anderen Änderungen der Oberflächenstruktur zusammen, anderseits finden aber auch Änderungen der chemischen Konstitution statt, nämlich Umwandlungen des Gels in das (kristallinische) gelbe Ferrioxydmonohydrat und in kristallisiertes Ferrioxyd. Die die Oberflächenbeschaffenheit betreffenden Fragen, die innig mit den Adsorptions-

erscheinungen und ihren Änderungen zusammenhängen, werden im Kapitel Kolloidchemie behandelt. Hier sollen jene Erscheinungen Erwähnung finden, die auf chemische Konstitutionsänderungen hindeuten.

Während Lefort[74]) zeitliche Änderungen des gefällten Ferrihydroxydes nicht bemerkte, beschrieben Limberger[81a]), Wittstein[81]), Schiff[113]), Péan de St.-Gilles[89]) deutliche Alterungserscheinungen, ohne allerdings diesen Begriff zu kennen. Durchweg wurde eine starke Verminderung der Löslichkeit in Säuren beobachtet, bisweilen [81, 81a]) auch Übergang in kristallinische Formen. (Vgl. auch S. B 235). Daß diese „Alterung" durch Erhitzen[89]) beschleunigt wird, ist begreiflich, aber auch ihre Förderung durch Gefrieren wurde schon frühzeitig beobachtet[81, 81a]). (Vgl. auch oben.) Es wurde auch gefunden, daß die gealterten Präparate nach dem Trocknen einen geringeren Wassergehalt zeigten ($Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\ H_2$ bis $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) als entsprechend behandelte frische. (Vgl. auch S. B 242.)

Die lange herrschende Auffassung von van Bemmelen betrachtete die Alterung lediglich als Oberflächenerscheinung, und so hat man dann in den chemischen Teil des Vorganges erst neuerdings einige Einblicke gewonnen.

Krause[1070, 1082]) stellte fest, daß das rotbraune Gel, das schon von vornherein einen gewissen Anteil an gelbem (Meta-)Oxydhydrat enthalten soll (vgl. S. B 240), während des Lagerns bei Zimmertemperatur zu immer größerem Betrage in das gelbe Hydrat übergeht. Da das gelbe Hydrat stärker negativ ist als das rote, so läßt sich mit seiner Bildung der von Stollenwerk und Wrangell[1004]) beobachtete Rückgang der Absorptionsfähigkeit für HPO_4'' beim Altern erklären. Der Übergang in das gelbe Hydrat, also das Altern, wird durch Zugabe von Alkali außerordentlich beschleunigt (vgl. S. B 235), durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration verhindert. In dem alternden Gel treten nach der Auffassung Krauses gelbes und rotes Hydroxyd miteinander zu Ferriferrit zusammen, indem das gelbe Hydroxyd vermöge seiner stärker sauren Eigenschaften (S. B 237) die Rolle der Säure übernimmt. Der Ferriferrit soll auch nach dem Glühen erhalten bleiben und besondere Eigenschaften des Glühproduktes von gealtertem Gel bedingen, nämlich Peptisierbarkeit durch 0,01n-Salz- oder Essigsäure. Das aus frischem rotbraunem Gel oder aus gelbem Hydroxyd gewonnene Oxyd besitzt diese Eigenschaft nicht.

Hüttig, Garside[1098]) und Zörner[1129]) verfolgten die Alterungserscheinungen an Ferrihydroxydpräparaten verschiedenen Wassergehaltes durch Messung des Dampfdruckes (s. S. B 242), der spezifischen Wärme (S. B 243), der chemischen Reaktionsfähigkeit, der Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure und der katalytischen Eigenschaften (S. B 248).

Aus den Ergebnissen ihrer Versuche, die oben besprochen und in den Fig. B 84, 85 und 87—90 dargestellt sind, schließen sie, daß die Alterung zur Bildng kristallisierter Produkte, nämlich Goethit (FeOOH) und kristallisiertem Eisenoxyd (neben freiem Wasser) führt. Bei der Alterungsreihe, die sich vom amorphen Stoff zum Goethit bewegt, tritt zunächst eine Verfestigung der Bindung des Wassers ein, die sich in der Verringerung des Dampfdruckes und der spez. Wärme ausdrückt, mit dem Übergang in krist. Fe_2O_3 und freies Wasser ist umgekehrt eine Erhöhung des Dampfdruckes und der spez. Wärme verbunden. Beides ist an den verschiedenen Präparaten festgestellt worden, das erstere an den wasserreicheren, das letztere an den wasserärmeren Proben.

Der Prozeß geht bei Zimmertemperatur innerhalb der Beobachtungszeit von einigen Monaten allerdings nicht so weit, daß sich die entstandenen Kristallite röntgenographisch nachweisen lassen. Die Proben zeigten auch nach acht Monaten keinerlei Interferenzlinien. (S. Nachtrag, S. B 395.)

Durch Erhöhung der Temperatur, ev. unter Anwendung höheren Druckes, wird der Alterungsvorgang sehr stark beschleunigt.

Böhm[909]) verfolgte dieses „künstliche Altern" des Ferrihydroxydes unter Zuhilfenahme der Röntgenspektrographie. Kleine Proben des roten Kolloids wurden mit Wasser oder Salzlösungen im Einschlußrohr im siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei traten Farbenänderungen in der Reihenfolge schwarzbraun, braun, hell braunrot, hellrot, violettrot, schwarzviolett auf. Röntgeninterferenzen, also Bildung kristallinischer Substanzen, wurden schon im Anfangsstadium der Umwandlung beim Auftreten der braunen Farbtöne beobachtet. Das Röntgenbild stimmt aber zunächst weder mit dem des Goethits (α-FeOOH) noch mit dem des Ferrioxydes überein. Erst bei fortschreitender Alterung, wenn sich die roten Farbentöne gebildet haben, tritt das reine Diagramm des Oxydes auf. Böhm nahm an, daß die zuerst auftretenden Interferenzen einer Beimengung von basischem Chlorid zuzuschreiben seien. Wedekind und Albrecht[1002]), welche die Versuche von Böhm wiederholten, konnten aber feststellen, daß schon die zuerst auftretenden Interferenzen von dem Fe_2O_3 herrühren. Auch magnetische Messungen gaben keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von basischem Chlorid. Die Abweichungen des zunächst erhaltenen Röntgenbildes von dem Spektrum des α-Fe_2O_3, die in einer Aufspaltung oder in einer Verschiebung einzelner Linien des Fe_2O_3-Spektrums bestehen, sind nicht einzeldastehend, denn auch in dem gealterten SnO_2-Hydrat hat man ähnliche Erscheinungen beobachtet (Forster[1033f]), über gedehntes Fe_2O_3-Gitter vgl. Simon, Schmidt[914]), Hüttig, Garside[1098])). Bei 100° findet demnach ausschließlich ein Übergang des Ferrihydroxydes in Fe_2O_3 und nicht in Goethit statt. Ältere Untersuchungen über die Bildung von Fe_2O_3 aus $Fe(OH)_3$ vgl. z. B. Fischer[550]).

Ruff[387]) setzte das Ferrihydroxydgel unter Wasser einer nur wenig erhöhten Temperatur (30—85°), dagegen sehr hohem Druck (5000—6000 Atm.) aus. Er beobachtete dabei die Bildung von gelben bis ziegelrot gefärbten Produkten, die er nach ihrem Wassergehalt im Sinne der damaligen Auffassung für verschiedene, den natürlichen Mineralien entsprechende Hydrate hielt. ($2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ (Limonit, Brauneisenstein) soll bei 30—40°, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (Goethit) bei 40—62,5°, $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$ (Hydrohämatit) bei 65—85° entstehen.) Die Untersuchung dieser Produkte mittels der Röntgenspektrographie wird ergeben, ob sie tatsächlich Ferrihydrat enthalten.

Art des aus dem Hydrogel entstehenden Oxydes: Beim Erhitzen des rotbraunen Ferrihydroxydes bildet sich nach den bisherigen Feststellungen stets das gewöhnliche α-Fe_2O_3. Führt man die Entwässerung sehr vorsichtig durch, so entsteht das Oxyd in einer chemisch und katalytisch besonders wirksamen Form, die beim stärkeren Erhitzen unter Wärmeentwicklung und Verringerung der Oberfläche (Bildung größerer Kristallaggregate, vgl. auch unter Verglimmen S. B 250) in das inaktive Oxyd übergeht. Hüttig und Garside[1098]) stellten aktive Fe_2O_3-Präparate aus Ferrihydroxydgel durch Trocknen an der Luft bei 60° oder durch Entwässern im Vakuum über P_2O_5 bei etwa 200° dar. Die Präparate enthielten noch immer kleine Mengen Wasser (1,6 Proz. und mehr), von dem sie ohne Verlust ihrer aktiven Eigenschaften nicht befreit werden konnten. Die spez. Wärme des aktiven Oxydes ist größer als die des gewöhnlichen, grob kristallisierten Oxydes (vgl. S. B 244). Im Röntgenspektrum treten die Oxydlinien zufolge der Kleinheit der Teilchen nur schwach auf. Über die aktiven Eigenschaften der Präparate vgl. S. B 248.

Ferro-Ferrihydroxyde (Hydratische Ferro-ferrite).

In der Literatur sind mehrere Ferroferrihydroxyde beschrieben, die sich durch das Verhältnis $FeO : Fe_2O_3$ unterscheiden, nämlich $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$ (1 H_2O) (Lefort[78, 167]), $2\ FeO \cdot 3\ Fe_2O_3 \cdot aq$ (Haber, Kaufmann[354, 390]); Baudisch, Welo[872]), $4\ FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5\ aq$ (Hauser[471])) und $6\ FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4\ H_2O$ (Lefort[78])). Vielfach sind die als Ferroferrihydroxyd bezeichneten Stoffe überhaupt nicht hinreichend analysiert. Neuerdings vertreten Baudisch und Welo[963, 1009])) den Standpunkt, daß nur eine Verbindung, $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$, existiert, so daß alle übrigen als Gemische zu betrachten wären. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, daß auch bei der trockenen Reduktion von Fe_2O_3 sicher nur das Oxyd Fe_3O_4 auftritt (vgl. die Systeme Fe—O_2, Fe—H—O_2 und Fe—C—O_2 sowie Fe_3O_4 (S. B 279) und Ferrite); doch haben auch wieder Deiss und Schikorr[1044]) die Existenz eines basischen Ferroferrites $2\ FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$ befürwortet (s. Oxydation von $Fe(OH)_2$). Jedenfalls bedarf die Frage nach der Zusammensetzung, insbesondere nach dem Wassergehalt der durch ihre tiefdunkle Farbe, ihr Röntgendiagramm und den starken Magnetismus charakterisierten Ferroferrite noch genauer Untersuchung.

Bildung, Darstellung und Zusammensetzung.

Es sind viele einzelne Verfahren zur Gewinnung der Ferroferrihydroxyde angegeben worden, die sich in zwei Gruppen ordnen lassen; bei der ersten (A) geht man von Gemischen von Ferri- und Ferrosalzen (Eisen und Ferrioxyd) aus; bei der zweiten (B) benutzt man ausschließlich Ferroverbindungen, die teilweise oxydiert werden, und zwar entweder durch freien Sauerstoff (B 1) oder durch gebundenen Sauerstoff (B 2).

A. Zur Darstellung des schwarzen Oxydhydrates fällten Liebig und Wöhler[19]) eine salzsaure Magnetitlösung, Abich[20]) eine Lösung von $1\ FeSO_4 + 1\ Fe_2(SO_4)_3$ mit Ammoniak (vgl. auch[521])); Lefort[78, 167]) goß die Lösung von $1\ FeSO_4 + 1\ Fe_2(SO_4)_3$ in siedende Natronlauge; er gibt die Formel $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (früher 1,5 H_2O) an. Eine genaue Arbeitsvorschrift für Leforts Arbeitsweise findet sich bei Baudisch und Welo[963]). Wöhler[31, 34]) dagegen oxydierte eine bestimmte Menge $FeSO_4$-Lösung mit HNO_3, fügte die gleiche Menge $FeSO_4$ hinzu, fällte mit Ammoniak und kochte eine Zeitlang, wobei offenbar das zuerst erzeugte $2\ FeO \cdot Fe_2O_3$ durch Luft oder NO_3' weiter oxydiert wird (zu $FeO \cdot Fe_2O_3$?). Ähnlich arbeitete Mercer[50b]), der jedoch die überschüssige HNO_3 entfernte und mit KOH fällte.

Das schwarze Hydroxyd bildet sich auch aus einer Mischung der Sole von $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$, wenn das erste nicht in großem Überschuß ist (Deiss, Schikorr[1044]). Hauser[471]) erhielt schwarzes $4\ FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ durch Behandlung von $Fe^{II}_2(NH_4)Fe^{III}O\ (CO_3)_3 \cdot H_2O$ mit KOH unter Luftausschluß.

B 1. Oxydation von Fe^{II} mit O_2. Wird frischgefälltes und gewaschenes Ferrocarbonat bei Luftzutritt mit Wasser gekocht (Böttger) oder unter Luftzutritt erhitzt (Noel), so geht es in das schwarze Oxydhydrat über (s. Gmelins Handbuch (IV. Aufl.), III, 183); ebenso verhält sich Ferrohydroxyd, jedoch nach Deiss und Schikorr[1044]) nur dann, wenn der Sauerstoff nur langsam zutritt, was beim Kochen der Fall ist. Bei reichlicher Zufuhr von Sauerstoff bildet sich zuerst grünes $2\ FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$, dann $Fe(OH)_3$ (s. Oxydation von $Fe(OH)_2$ und Krause[1070])).

B 2. Oxydation von Fe^{II} mit gebundenem Sauerstoff. Haber und Kaufmann[390]) tragen in ein Gemisch von 21 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 220 g Wasser und 22 g 20prozentigem Ammoniak eine möglichst konzentrierte Lösung von 2,55 g KNO_3 ein und erhalten das Ganze eine Viertelstunde lang im kräftigen Sieden. Der tiefschwarze Niederschlag senkt sich schnell zu Boden und kann mit siedendem Wasser leicht ausgewaschen werden. Ein Niederschlag von derselben Beschaffenheit entsteht, wie Haber[354]) bereits früher beobachtete, bei der Elektrolyse einer gesättigten Ammoniumnitratlösung an der Eisenkathode*).

Nach den von Kaufmann ausgeführten Analysen entspricht die Zusammensetzung des Niederschlages annähernd der Formel $2\ FeO \cdot 3\ Fe_2O_3 \cdot aq$; der Wassergehalt beträgt nach dem Trocknen etwa 5,9 Proz., nach drei Monaten etwa 2 Proz. Baudisch und Welo[963]) bestimmten den FeO-Gehalt des Niederschlages zu 26,9 Proz., während die Formel $2\ FeO \cdot 3\ Fe_2O_3$ 23,1 Proz. und die Formel Fe_3O_4 31,0 Proz. verlangt. Baudisch und Welo[872]) arbeiteten auch mit mehr Oxydationsmittel und erhielten durch Eingießen einer Lösung von 90 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 500 ccm Wasser in eine Lösung von 26 g NaOH und 20 g KNO_3 einen schwarzen Niederschlag, dem sie zunächst ebenfalls die Formel $2 FeO \cdot 3\ Fe_2O_3 \cdot aq$ zusprachen, den sie aber neuerdings[1009]) als $Fe_3O_4 \cdot aq$ ansehen. Einen Niederschlag von ähnlichen Eigenschaften erzeugten sie auch durch Einwirkung von NO auf frisch gefälltes $Fe(OH)_2$ bei Zimmertemperatur und unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff[963, 1009]).

Verfahren zur technischen Herstellung von Eisenschwarz vgl. Wülfing[395f, 472]), Fireman[494]), Carulla[520]).

Bei den meisten der geschilderten Arbeitsweisen ist die Möglichkeit für die Bildung von Gemischen gegeben.

Eigenschaften.

Bei der Ungewißheit über die Zusammensetzung und die Einheitlichkeit der in der angegebenen Weise hergestellten schwarzen Oxyde oder Hydroyxde kann es nicht auffallen, daß ihre Eigenschaften Verschiedenheiten zeigen. Gemeinsam ist ihnen die dunkle bis schwarze Färbung und der meist recht erhebliche Magnetismus. Hausers[471]) Verbindung $4\ FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ soll allerdings nicht magnetisch sein, aber bei Oxydation an Luft ein stark magnetisches $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ liefern.

Die Angaben über die Autoxydation dieser Stoffe lauten ziemlich verschiedenartig, was durchaus begreiflich erscheint, wenn man berücksichtigt, daß zum mindesten ein Teil von ihnen freies $Fe(OH)_2$ enthalten dürfte.

Nach Baudisch und Welo[963, 1009]) sind die weitgehenden Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten nicht auf Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung, sondern auch Unterschiede in der Größe und „Güte" (Regelmäßigkeit des Gitters) der Kriställchen zurückzuführen.

Physikalische Eigenschaften. Der nach Lefort erhaltene Niederschlag bildet nach dem Trocknen braunschwarze Stücke von muscheligem Bruch; das Pulver ist dunkelbraun gefärbt. Nach Baudisch und Welo[963]) besitzt der Niederschlag ein großes Autoxydationsvermögen, weshalb sein FeO-Gehalt meist viel kleiner gefunden wird, als theoretisch zu erwarten ist (vgl. Tabelle S. B 257).

*) Vgl. Teil A, Elektromotorisches Verhalten von Eisen; es handelt sich nicht um eine elektrolytische Wirkung, sondern um eine rein chemische Auflösung des Eisens in der ammoniakalischen Ammoniumnitratlösung.

Die nach Haber und Baudisch hergestellten Niederschläge sind tiefschwarz gefärbt. Röntgendiagramm s. die Tabelle unten.

Die wichtigste Eigenschaft der genannten Körper ist ihr starker Ferromagnetismus, der dem des Fe_3O_4 ähnlich ist [19, 20, 166, 31]. Sie unterscheiden sich dadurch sehr charakteristisch von Ferro- und Ferrihydroxyd. (Über die Steigerung der magnetischen Suszeptibilität bei der Oxydation von Ferrohydroxyd vgl. Hilpert[521]), Quartaroli[711])). Die nach Haber und Baudisch erhaltenen Niederschläge lassen sich mittels eines starken Elektromagneten leicht bis über die Oberfläche der Fällungsflüssigkeit herausziehen, während das Emporheben des Magnetits von Lefort viel schwerer gelingt.

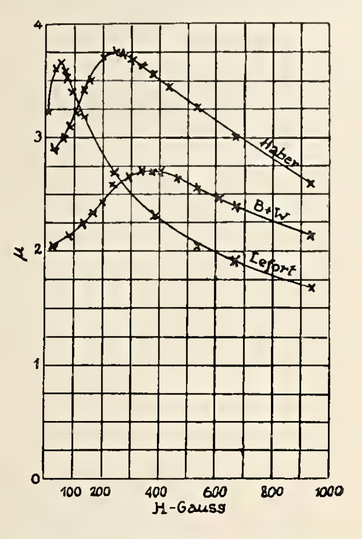


Fig. B 91. Permeabilität μ gefällter Magnetite (in Pulverform) nach Baudisch und Welo.

Trotzdem weist der Niederschlag von Lefort nach den vergleichenden Untersuchungen von Baudisch und Welo[963, 1009]) eine größere magnetische Permeabilität auf, als die beiden anderen Arten. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Zahlen angegeben und außerdem auch mehrere andere Eigenschaften der drei Arten des Magnetits einander gegenübergestellt. Zu bemerken ist insbesondere, daß die drei Arten eine verschiedene Stellung des Maximums der magnetischen Permeabilität aufweisen (vgl. auch Fig. B 91, deren Zahlenwerte aber nicht genau mit jenen der Tabelle übereinstimmen, da es sich nicht um Messungen an denselben Präparaten handelt). — Die drei letzten Zeilen lassen den Einfluß der Magnetite auf verschiedene Reaktionen erkennen.

	Magnetit nach		
	Lefort	Haber	Baudisch u. Welo
Prozent FeO	16.9	26,9	26,7
Proz. Verunreinigungen (hauptsächlich okkludierte Sulfate	0,7	0,1	2,0
Max. Permeabilität (für eine Packungsdichte von 1,32 g/cm³)	3,4	2,8	2,6
Max. Permeabilität bei einem Magnetfeld von	50—85	250—300	300
Mikrobaustein (Molekül-Kristall)	kubisch	kubisch	kubisch
Charakter der Spektrallinien	diffus	scharf	scharf
Absorption von Wasser in Proz.	27,0	2,1	1,9
Absorption von Sauerstoff in Bouillon $\frac{cm^3}{\text{Gramm-Stunden}}$	0,0044	0,0019	—
Blutprobe: Oxydation von Benzidin mit H_2O_2	gut	mittelmäßig	—
Oxydation von Guajakharz	stark	stark	—
Bact. lepisepticum, Wachstum in Bouillon	gut	mittelmäßig	—

Wie weitere Messungen von Baudisch und Welo ergaben, zeigen die einzelnen Magnetite auch sehr große Unterschiede in Remanenz und Hysteresis.

Der Habersche Magnetit ist ein guter Leiter der Elektrizität.

Chemische Eigenschaften: Das hydratische Fe_3O_4 gibt sein Wasser beim gelinden Erwärmen (90°) unter Luftabschluß (Lefort[166]), nach Hilpert[521]) schon beim Aufbewahren im Vakuum über H_2SO_4 nahezu vollständig ab. Beim Erhitzen an der Luft tritt Oxydation zu Fe_2O_3 ein (Wöhler[31]), Abich[20]), Lefort[166]) Hilpert[521])); sie beginnt bei 220° [963]), und zwar bildet sich je nach der Temperatur α- oder γ-Fe_2O_3 (vgl. S. B 274). Über die Bildung von γ-Fe_2O_3 durch Einwirkung von Persulfat vgl. ebenfalls S. B 274. Der nach Lefort hergestellte Niederschlag ist in Salzsäure und anderen Säuren leicht löslich und wird aus der Lösung durch Zusatz von Lauge unverändert wieder gefällt. Die Niederschläge von Haber und Baudisch werden in der Kälte von Salpetersäure (1 : 3), Schwefelsäure (1 : 5) und Essigsäure (50prozentig) so gut wie gar nicht, von Salzsäure (1 : 3) nur sehr langsam angegriffen. Konzentrierte Salzsäure

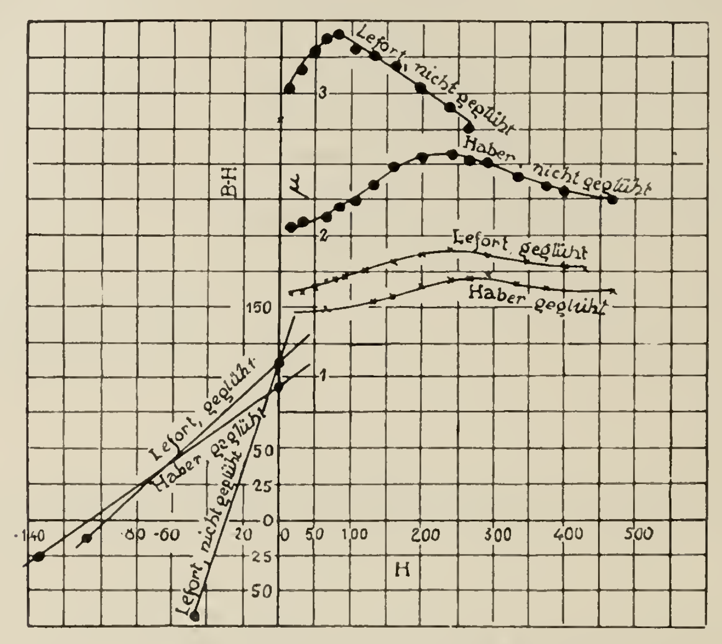


Fig. B 92. Glüheffekt bei 1000° C auf Permeabilität μ, Remanenz und Koerzitivkraft (linker Teil der Fig.) von Magnetiten nach Baudisch und Welo.

löst rasch, Schwefelsäure (1 : 1) auch in der Wärme langsam. Gegen Alkalilauge sind die Niederschläge selbst beim Kochen vollkommen beständig. Weitere chemische und physiologische Eigenschaften der Niederschläge sind in der obigen Tabelle verzeichnet.

Die Magnetite finden als Maler- oder Druckfarben Anwendung, insbesondere wird der Habersche Niederschlag hierzu wegen seiner tiefschwarzen Farbe empfohlen. Früher waren die schwarzen Eisenoxyde auch in der Heilkunde gebräuchlich (Aethiops martialis, Ferrum oxydulatum nigrum).

Konstitution: Die Unterschiede in den Eigenschaften der auf verschiedene Art hergestellten Niederschläge sind nicht auf Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung oder im Kristallbau zurückzuführen, denn alle von Baudisch und Welo dargestellten Niederschläge geben dasselbe, dem kubischen System angehörige Röntgenspektrum, nur sind die Linien bei dem Lefortschen Magnetit verschwommen, was auf eine besondere Kleinheit der Kristallbausteine hindeutet.

Aber nicht allein die Größe der Kristalle ist für die Unterschiede in den Eigenschaften maßgebend, sondern auch die „Güte" der Kristalle, d. h. die mehr oder weniger regelmäßige Ausbildung des Raumgitters. Der Lefortsche Magnetit entsteht beim Eingießen der Ferroferrisalzlösung in die heiße Lauge fast momentan. Die entstehenden kleinen Kristalle dürften demnach sehr weitgehende Unregelmäßigkeiten im Gitter aufweisen. Die Magnetite nach Haber und Baudisch bilden sich aus dem zunächst gefällten Ferrohydroxyd allmählich durch Sauerstoffaufnahme, und es ist daher genügend Zeit vorhanden, vollkommene Kristalle zu bilden. Erhitzt man die verschieden hergestellten Magnetite zum Glühen, so verschwinden die Unterschiede, d. h. der Lefortsche Magnetit nimmt nahezu die Eigenschaften des Haberschen an, denn die Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter, die labilen Zuständen entsprechen, gleichen sich in der Glühhitze infolge der größeren Beweglichkeit der Kristalle aus (vgl. Fig. B 92). Daß die Ausgleichung der Eigenschaften nicht auf eine Vergrößerung der Kristalle zurückzuführen ist, zeigt sich daran, daß der Lefortsche Magnetit auch nach dem Glühen eine größere Aufnahmefähigkeit für Wasser besitzt als der Habersche, also auch eine größere Oberfläche[963, 1009]).

Eisen(3)-oxyd, Ferrioxyd.

Das Ferrioxyd tritt in zwei Formen auf, die sich hauptsächlich durch ihre magnetischen Eigenschaften und die Kristallform unterscheiden. Das meist vorkommende α-Fe_2O_3 (Eisenglanz) ist paramagnetisch, das γ-Fe_2O_3 ferromagnetisch. (Über die Bezeichnung α- und γ-Fe_2O_3 vgl. z. B. Haber[912]), Böhm[909, 1080])). Die beiden Formen des Fe_2O_3 entsprechen α-Al_2O_3 (Korund) und γ-Al_2O_3 (reg.).

Paramagnetisches α-Ferrioxyd.

Vorkommen. Die Ferrioxydmineralien sind in der Natur weitverbreitet, bald makrokristallin, bald mikro- oder kryptokristallin; vgl. z. B. Hintze, Handbuch der Mineralogie (1915) I, 2, S. 1782 u. Gm. Hdb. (VIII. Aufl.), Syst. Nr. 59, A, 144. Als Eisenglanz findet sich Eisenoxyd in großen rhomboedrischen Kristallen, isomorph mit dem Korund. Mit Eisenglimmer oder Eisenrahm werden die in schuppigen Kristallen auftretenden Varietäten bezeichnet, unter rotem Glaskopf, Blutstein, Hämatit versteht man kugelige oder nierenförmige Absonderungen mit strahliger Textur, während die dichten oder erdigen Formen als Roteisenstein oder Roteisenerz bezeichnet werden. Diese Ferrioxydmineralien sind vielfach Umwandlungsprodukte anderer Eisenmineralien und treten daher auch als Pseudomorphosen von Goethit, Magnetit, Siderit, Pyrit usw. auf. Sie bilden z. T. selbständige Lager oder Stöcke (in kristallinen Schiefern), finden sich meist aber als Gemengteil in anderen Gesteinen, z. B. mit Quarz als Eisenglimmerschiefer. Näheres in den Handbüchern der Mineralogie. Über die Struktur der Fe_2O_3-Mineralien vgl. auch Böhm[1080]).

Bildung und Darstellung. Die Existenzbedingungen von Fe_2O_3 und seine Beziehungen zu den anderen Eisenoxyden sind bereits früher besprochen worden (Teil A, System Fe—O_2). Das Eisenoxyd bildet sich beim Erhitzen von Ferrihydroxydgel (S. B 254), α-FeOOH (S. B 238), γ-FeOOH (S. B 239) oder Ferrisalzen flüchtiger Säuren, beim Glühen von Metall, niederen Oxyden oder Hydroxyden,

von Ferrosalzen flüchtiger Säuren (Sulfat, Carbonat, Oxalat usw.) an der Luft, beim Rösten von Pyrit und anderen Eisensalzen (vgl. z. B. Neill[1083c]), beim Erhitzen von Ferrichlorid im Sauerstoffstrom (s. S. B 168) usw. Je nach den Umständen erhält man das Oxyd in Form eines gelbrot bis violett gefärbten feinen Pulvers oder in Form von größeren oder kleineren Kriställchen. (S. Nachtrag, S. B 395.)

Reines Oxyd für chemische Versuche stellt man vielfach durch Glühen von $Fe(NO_3)_3$ oder FeC_2O_4 her. Über die Herstellung von Fe_2O_3 als Urtitersubstanz aus FeC_2O_4 vgl Chemikerkommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute[574c]), Brandt[722c]). Röntgenographische Reinheitsprüfung des Produktes, vgl. Frebold[952]). Nähere Angaben über die Reindarstellung von Fe_2O_3 siehe bei Atomgewicht (Teil A) und Darstellung von reinem Eisen.

Sehr feinpulveriges rotes, als Malerfarbe oder Poliermittel verwendbares Oxyd wird durch Glühen von Ferrosulfat (Caput mortuum, Colcothar) (Schroeder, Stadelmann[376])), von Ferrooxalat (Vogel[85]) an der Luft oder durch Verbrennen von Eisencarbonyl (B. A. S. F.[941a])) gewonnen. Über den Einfluß von Flußmitteln auf die Farbe siehe S. B 261. Bezüglich technischer Verfahren zur Darstellung des als Farbstoff dienenden Eisenoxydes vgl. z. B. [785, 836, 1117]).

Erhitzt man Ferrihydroxyd oder Ferrichlorid in Gegenwart von Wasser im geschlossenen Gefäß auf höhere Temperaturen, so erhält man bei etwa 200° rotes, feinkörniges Ferrioxyd, bei höherer Temperatur sind die Produkte zunehmend dunkler gefärbt und kristallinisch und bei etwa 500° und darüber entstehen schön ausgebildete, mitunter 1—1,5 mm große Rhomboeder oder sechsseitige Tafeln, die durchaus dem natürlichen Eisenglanz gleichen (Sénarmont[75]), Friedel[278]), Fischer[550]), Wölbling[606]), Stirnemann[903]), Böhm[909]), J. G. Farbenind.[1039])).

Ähnliche Produkte erhält man durch Erhitzen von Ferrichlorid im Wasserdampfstrom oder durch Erhitzen von Ferrioxyd im Chlorwasserstoffstrom bzw. in Dämpfen von Chlorammonium (Gay-Lussac[7]), Deville[116]), Arctowski[316]), Tschirwinsky[522]), Stirnemann[903])). Auch die Einwirkung von $FeCl_3$-Dampf auf glühenden Kalk (Daubrée[87]), vgl. auch van Bemmelen, Klobbie[289])), Schmelzen von Fe_2O_3 mit Borat (v. Hauer[86])) oder Schmelzen von $FeCl_2$ mit KF, KHF_2 und KCl (Duboin[1042]), vgl. auch Bruhns[270a]), Ditte[407c])) liefert Kristalle.

In technischen Betrieben, wo Gelegenheit zur Bildung von Ferrichlorid und zu dessen weiterer Zersetzung mit Wasser bei höherer Temperatur gegeben ist, wird häufig die Bildung von Eisenglanzkristallen beobachtet, so z. B. in den Eisenzylindern von Deaconanlagen, auf Steinzeugwaren beim Salzen usw. (Mitscherlich, Fikentscher[17]), Hausmann[71]), Kuhlmann[120]), Arzruni, Schütz[313]), Knett[362]), Monroe[473])).

Ausführliche Literaturangaben über Herstellungsmethoden von Fe_2O_3 vgl. Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem. 8. Aufl. Syst. Nr. 59, B 63 ff.

Die ***Bildungswärme*** des Ferrioxydes wurde von Le Chatelier[319]) aus der Reaktion

$$3\,Fe_2O_3\ (\text{kalziniert}) = 2\,Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}\,O_2 - 45{,}2\ \text{kcal*)}$$

bestimmt; nach Umrechnung mit neueren Daten ergibt sich:

$$2\,Fe + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe_2O_3\ (\text{bei } 400^0 \text{ entwässert}) + 197{,}7\ \text{kcal}$$
$$2\,Fe + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe_2O_3\ (\text{auf } 1000^0 \text{ erhitzt}) + 195{,}6\ \text{kcal.}$$

*) Über die Wärmetönung dieser Reaktion vgl. auch Biltz[523]), Simon und Schmidt[914]), sowie System Fe-O_2.

Mixter[634]) berechnete aus den Reaktionen

$$2\,Fe + 3\,Na_2O_2 = x\,Na_2O \cdot Fe_2O_3 + x\,Na_2O + 192\text{ kcal}$$
$$Fe_2O_3 + x\,Na_2O = x\,Na_2O \cdot Fe_2O_3 + 58\text{ kcal}$$

die Bildungswärme zu

$$2\,Fe + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe_2O_3 + 192{,}2\text{ kcal}.$$

Roth[1132]) berechnet aus der in der kalorimetrischen Bombe untersuchten Reaktion $3\,[Fe_2O_3]_{krist} - \frac{1}{2}(O_2) = 2[Fe_3O_4]_{krist} - 61{,}3$ kcal die Bildungswärme des Fe_2O_3 zu 197,6 kcal $\pm$ 0·4% Tigerschiöld[859b]) kommt durch thermodynamische Berechnung zu 197,10 kcal. Die freie Bildungsenergie des Fe_2O_3 bei 25° beträgt 178,4 kcal (Parks, Kelley[966])). Weitere Angaben bei „System Fe-O_2", Teil A und bei Ralston[1135]).

Physikalische Eigenschaften.

Kristallform: Das α-Ferrioxyd kristallisiert rhomboëdrisch (ditrigonal-skalenoëdrisch) isomorph mit Korund, Cr_2O_3, V_2O_3 und den analogen Titanaten. Das Achsenverhältnis a:c beträgt nach Kokscharow = 1:1,36557, nach Melczer[631a]) = 1:1,3654. Die röntgenographische Untersuchung ergab folgende Zahlen: Raumgruppe D_{3d}^6, die Elementarzelle enthält 2 Moleküle, Kantenlänge des Elementarrhomboëders = 5,420 Å (Pauling, Hendricks[918])), 5,406 Å (Harrington[1010])), 5,42 ± 0·02 (Zachariasen[1075]); der Polkantenwinkel ist 55° 17′ [918, 1010]), 55° 14′ ± 5′ [1075]), 55° 21′ [837]). Die Abstände Metall-Sauerstoff im gleichen Molekül sind 2,060 Å, in benachbarten Molekülen 1,985 Å. Die Abstände O—O = 2,545 Å[918, 1075]). Weitere Strukturuntersuchungen vgl. Mauguin[901b]), Davey[837]), Goldschmidt[919]), Zachariasen[1075]). Vergleichende röntgenographische Untersuchungen verschiedener Eisenoxyde, die von Hedvall[805]), Frebold[952]), Frebold und Hesemann[964]), Parravano und Malquori[1135a]) ausgeführt wurden, ergaben, daß die verschiedenen natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Formen des Ferrioxydes durchwegs dasselbe Interferenzbild geben, daß sie also dieselbe Struktur haben, die sich auch beim Erhitzen auf 1150° nicht ändert. (Vgl. hierzu „Verschiedene Modifikationen" S. B 269.)

Über den Einfluß des Kristallhabitus auf das Debye-Scherrerdiagramm vgl. Böhm, Ganter[1083a]).

Wegen weiterer röntgenographischer Untersuchungen vgl. Simon und Schmidt[914]). Über die Untersuchung der Kristallstruktur durch radioaktive Stoffe vgl. Horovitz[920]).

Über die potentielle Energie des Fe_2O_3-Kristalls vgl. Topping[1150]).

Die *Härte* des Eisenglanzes ist 5,5—6,5.

Farbe: Das kristallisierte Ferrioxyd ist stahlgrau bis schwarz gefärbt, metallglänzend und meist undurchsichtig. Blättchen von weniger als 0,1 mm Dicke sind durchsichtig und erscheinen im durchfallenden Lichte rot bis gelblichgrau; Strich rot-rotbraun. An den Anschliffflächen ist das Ferrioxyd weiß (Kaib[873]), grauweiß (Frebold, Hesemann[964]). Das mikrokristalline Roteisenerz ist hochrot, braunrot bis stahlgrau; Strich blutrot. Die Farbe des künstlich hergestellten „amorphen" Eisenoxydes hängt von der Herstellungsart und -temperatur ab. Durch mäßiges Glühen des Eisensulfates erhält man hellrote Präparate, die aus Ferrinitrat gewonnenen Pulver sind dunkler rot, aus organischen und manchen anderen Salzen entstehen mehr oder weniger braune oder ins Violette spielende Farbtöne. Durch Erhitzen mit Alkalisalzen (NaCl, KCl, Na_2SO_4) auf hohe Tem-

peraturen werden aus dem roten „Sulfatoxyd" in der Technik braune bis tiefviolette Farben hergestellt. Die Nuance hängt von der Größe des Salzzusatzes und der Dauer des Erhitzens ab. Auch für sich allein erhitzt nimmt das Ferrioxyd bei Temperaturen über 650° braunrote bis violette Färbungen an und wird schließlich bei fortgesetztem starken Glühen schwarz bis blauschwarz wie der natürliche Eisenglanz.

Man hat die verschiedenen Farben öfter durch die Annahme verschiedener Modifikationen des Eisenoxydes oder durch besondere Atomkonfigurationen zu erklären gesucht. (Vgl. z. B. Lachaud und Lepierre[290]), Zerr und Rübencamp[524])). L. Wöhler und Condrea[495]) kamen aber auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Ergebnis, daß die beim Eisenoxyd durch Erhitzung mit oder ohne Flußmittel erzielbare Farbvertiefung lediglich eine Funktion der Korngröße sei. Zur Erzielung eines bestimmten Farbtones ist bei Zusatz einer minimalen Salzmenge eine bestimmte Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes erforderlich. Der Salzzusatz kann zum Teil durch Erhöhung der Temperatur ausgeglichen werden. Ein Wassergehalt wirkt ähnlich wie der Salzzusatz. Zur Erzielung des tiefsten Dunkelviolett ist ein Zusatz von 6 Proz. eines Alkalisalzes erforderlich. Durch feines Pulverisieren und Schlämmen nimmt das violette Eisenoxyd wieder die ursprüngliche rotgelbe Farbe an.

Hedvall[805]) machte darauf aufmerksam, daß zwischen dem hell orangerot gefärbten „Sulfatoxyd" und den anderen tiefer rot gefärbten Präparaten ein Unterschied in der Form der Kriställchen bestehe. Jenes ist aus kleinen durchscheinenden Kristallblättern zusammengesetzt, während alle anderen Präparate (die natürlichen Eisenoxyde, die aus Eisenspat, organischen Eisensalzen, Sulfiden usw. gewonnenen Produkte) aus kleinen Körnern oder kurzen Prismen bestehen. Der Farbunterschied zwischen dem Sulfatoxyd und den anderen Präparaten ist also durch die verschiedenen Reflexionsverhältnisse des Lichtes an der Oberfläche des blättrigen Sulfatoxydpulvers und des körnigen Pulvers der anders hergestellten Oxyde zurückzuführen. Durch starkes Erhitzen über 700° gehen die Kristallblätter des Sulfatoxydes ebenfalls in Körner zunehmender Korngröße über und dann verschwinden die Unterschiede zwischen den einzelnen Präparaten. Weitere hierher gehörige Arbeiten siehe Warth[391]), Hilpert[525]), Keane[712]), Scheetz[726]), Yoe[786]).

Dichte: Rose[68]) und Schroeder[200]) fanden für das spezifische Gewicht des geglühten, *künstlich hergestellten* Eisenoxydes Werte zwischen 5,04 und 5,17. Weitere Angaben über die Dichte von künstlich hergestelltem Oxyd siehe auch Tabelle S. B 232, sowie S. B 275. Blanc und Chaudron[921]) führten Dichtebestimmungen an Eisenoxyden aus, die durch Erhitzen von Ferrisulfat oder Nitrat auf 500° gewonnen waren und die man nachher auf die in der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen wieder erhitzt hatte:

Erhitzungstemperatur	Scheinbare Dichte	Beobachtungen im Mikroskop
500—600°	4,910	große Körner
620—700°	5,040	sehr feine Körner
750°	5,110	die Körner vergrößern sich
850°	5,175	„ „ „ „

Die Änderungen in der Dichte beim Erhitzen sind durch die okkludierten und adsorbierten Gase zu erklären. Über 600° findet eine Gasentwicklung statt, die nach den Beobachtungen unter dem Mikroskop mit der Sprengung der Eisen-

oxydteilchen parallel geht. Bei weiterer Steigerung der Temperatur bis 750° nehmen die Körner an Größe wieder zu. Das Oxyd hat dann ein sehr kleines Adsorptionsvermögen und die gemessene Dichte nähert sich der wahren Dichte. Ruer und Kuschmann[965]) fanden für Eisenoxyd, welche durch Erhitzen des Nitrates auf 700° dargestellt war, $D^{15^\circ}_{4^\circ} = 5{,}200$, auf 1000° erhitztes schwarzes Oxyd hatte das spezifische Gewicht $D^{15^\circ}_{4^\circ} = 5{,}1597$. Aarnio[929b]) fand für Fe_2O_3, das aus $Fe(OH)_3$ durch Erhitzen auf 700° gewonnen war, D = 5,09; vgl. auch Parravano, Malquori[1135a]). Für ein geschmolzenes Fe_2O_3 (mit 3 Proz. FeO) fand Kohlmeyer[526]) 5,19.

Für die Dichte des natürlich vorkommenden *Eisenglanzes* fanden Rose 5,19—5,23, Rammelsberg[216]) 5,17—5,30, Madelung und Fuchs[780a]) 5,16. (Vgl. auch Joly[267]), Abt[363])).

Aus röntgenographischen Messungen berechnet sich die Dichte des Eisenoxyds zu 5,25 (Pauling, Hendricks[918])), 5,27 (Harrington[1010])).

Über die Reduktion des Gewichtes von pulverförmigem Eisenoxyd auf das Vakuum vgl. Ruer und Kuschmann[965, 1060]).

Für die *Kompressibilität* (in 10^{-6} cm²/Megabar) fanden Madelung und Fuchs[780a]) für Roteisenstein 1,08, für Eisenglanz 0,59.

Die linearen ***Ausdehnungskoefizienten*** sind von Fizeau[146a]) und Bäckström[311]) parallel (‖) und senkrecht (⊥) zur Achse gemessen; entsprechend der Formel $l_t = l_0\,(1 + a\,t + b\,t^2)$ sind „mittlere“ Werte a und b und „wahre“ Werte, a_w, sowie auch der kubische A.-K. (3a) und da/dt mitgeteilt.

t° C	a · 10⁶ ‖	a · 10⁶ ⊥	b · 10⁸ ‖	b · 10⁸ ⊥	$a_w \cdot 10^6$ ‖	$a_w \cdot 10^6$ ⊥	$\frac{da}{dt} \cdot 10^8$ ‖	$\frac{da}{dt} \cdot 10^8$ ⊥	3 a · 10⁵	Autor:
5—80	7,61	7,69	0,49	1,20	—	—	—	—	—	Bäckström
20	—	—	—	—	7,81	8,17	—	—	2,38	Bäckström
40	—	—	—	—	8,29	8,36	1,19	2,62	2,50	Fizeau.

Nach Chaudron und Forestier[866]) [1050]) nimmt der Ausdehnungskoeffizient des Eisenoxydes (natürlicher Hamätit oder aus $Fe(OH)_3$, $Fe(NO_3)_3$, Ferrisulfat, Ferrioxalat bei 500—800° hergestellte Präparate) mit steigender Temperatur zu und geht bei 675°—680° durch ein Maximum. Beim Abkühlen ist das Maximum bei derselben Temperatur zu beobachten. Das Maximum des Ausdehnungskoeffizienten liegt bei annähernd derselben Temperatur, bei der die magnetische Suszeptibilität und andere Eigenschaften eine sprunghafte Änderung erfahren (vgl. S. B 269). Wird das Eisenoxyd plötzlich abgeschreckt, so beobachtet man beim Wiedererhitzen eine Kontraktion bei 400°. Bei 600° kommt man wieder auf die normale Ausdehnungskurve. Über das Verhalten der festen Lösungen von Al_2O_3 und Cr_2O_3 in Fe_2O_3 vgl. S. B 299.

Die ***spezifische Wärme*** des Eisenoxydes wurde wiederholt gemessen.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 100° von natürlichem Eisenglanz fanden u. a. Neumann[22a]) 0,163, 0,1692, Regnault[45]) 0,16695 (15—98°), Abt[346a]) 0,17425 (14—95°).

Die spezifische Wärme des künstlich hergestellten Oxydes hängt nach Regnault[45]) und Malaguti[124]) von der Glühstärke ab. Regnault erhielt an einem durch Zersetzung von $Fe_2(SO_4)_3$ gewonnenen Oxyd folgende Werte für die mittlere spez. Wärme zwischen etwa 14—97°:

schwach geglüht	0,17569	stark geglüht	0,16921
nochmals geglüht	0,17167	nochmals stark geglüht	0,16707.

Malaguti fand für bei 300° getrocknetes Oxyd 0,1863, für auf lebhafte Rotglut erhitztes Oxyd 0,1734.

Roth und Bertram[1091]) maßen die mittlere spezifische Wärme von Rotem Glaskopf (mit 1,19 Proz. SiO_2 und 0,08 Proz. H_2O Verunreinigung) in den Temperaturintervallen von 20° bis t° aufwärts bis 800°:

t° C	Mittl. spez. Wärme		t° C	Mittl. spez. Wärme	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
95	0,1598	0,1604	569	0,2027	0,2021
225	0,1746	0,1744	685	0,2084	0,2085
350	0,1854	0,1860	764	(0,2106)	—
461	0,1952	0,1948	824	(0,2110)	—
526	0,1995	0,1993			

Aus diesen Werten folgt die bis 700° gültige Formel:

$$c_{20^\circ}^{t^\circ} = 0{,}1514 + 0{,}0001239\,(t-20) - 0{,}0000000577\,(t-20)^2.$$

Über 700° treten Abweichungen, wahrscheinlich infolge Zersetzung in Fe_3O_4 auf. Auf reines Fe_2O_3 umgerechnet, werden die Zahlen um 0,0005 kleiner. Für die mittleren und die wahren Molarwärmen von reinem Fe_2O_3 ergaben sich auf Grund der obigen Interpolationsformel folgende Zahlen:

t° C	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°
Mittlere Molarwärme zwischen 20° u. t°	25,61	27,35	28,92	30,29	31,47	32,48	33,29
Wahre Molarwärme bei t°	27,08	30,32	33,01	35,15	36,73	37,75	38,23

Entsprechende Messungen von Furnas[990b]) liegen von 400° ab wesentlich höher (vgl. Ralston[1135])).

In der folgenden Tabelle sind Messungsergebnisse bei niederen Temperaturen zusammengestellt:

Temperatur	Mittlere spez. Wärme	Mittlere Mol.-Wärme	Material	Autor
— 191,9°—81,0°	0,0726	11,59	Eisenoxyd, rein, wasserfrei, von Kahlbaum	Russell[608])
— 73,7°— 0°	0,1318	21,05		
+ 3,6°—44,1°	0,1600	25,53		
	Wahre spez. W.	Wahre Mol.-W.		
— 184,0°	0,0408	6,5	Eisenglanz von Elba m. 99,2% Fe_2O_3	Parks, Kelley[966])
— 123,7°	0,0842	13,4		
+ 17,5°	0,1550	24,8		
— 184,8°	0,0412	6,6	Eisenoxyd von Kahlbaum mit 99,5% Fe_2O_3	
— 122,8°	0,0858	13,7		
+ 16,3°	0,1561	24,9		

Eine graphische Darstellung der Zahlen von Russell, Parks und Kelley sowie Furnas ist von Ralston[1135]) gegeben, der aus ihnen auch die Entropiewerte abgeleitet hat.

Das ***Wärmeleitungsvermögen*** λ von gepreßtem Eisenoxydpulver wurde von Bidwell[727]) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. B 93 wiedergegeben. Man sieht, daß die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur sich durch

zwei Gerade darstellen läßt, die sich bei 720° schneiden. Bei annähernd derselben Temperatur zeigen auch die elektrische Leitfähigkeit, der Magnetismus, die Thermokraft usw. das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes an. (Vgl. unten.)

Einige Messungen von Furnas[990b]) an Fe_2O_3-pulver liegen tiefer als Bidwells Werte und zeigen bei 350° eine Unstetigkeit:

t =	125	175	300	400	500	600	650
$\lambda \times 10^4$ =	9,2	9,3	9,4	10,8	11,3	12,2	12,7 cal/cm. sec. Grad

Messungen der Wärmeleitungsfähigkeit von natürlich vorkommendem Eisenglanz haben Königsberger und Weiss[583]) ausgeführt; sie fanden bei 30° $\lambda \perp$ Achse = 0,035 cal/cm. sec. Grad. Über das Verhältnis der Leitfähigkeiten senkrecht und parallel zur Achse vgl. u. a. Bäckström[260]), Botez, Hertenstein[635]); die Werte liegen zwischen 1,06 und 1,2.

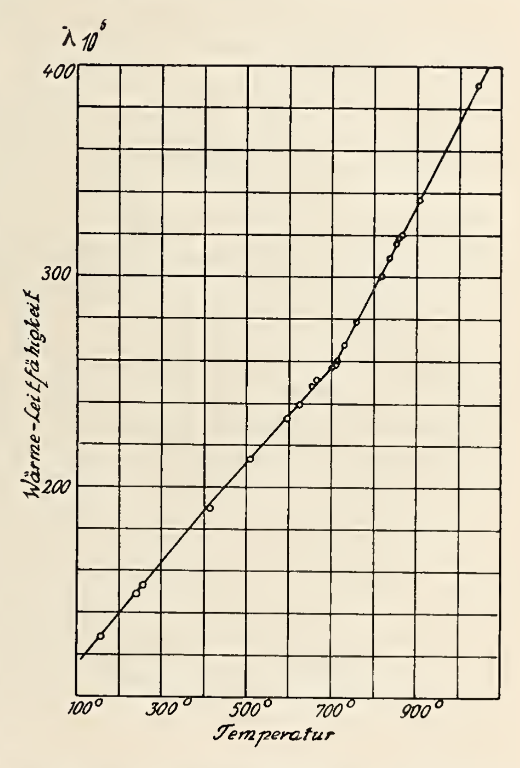


Fig. B 93. Wärmeleitfähigkeit λ (cal. cm^{-1} sec^{-1} $Grad^{-1}$) von Fe_2O_3 nach Bidwell[727]).

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt von Fe_2O_3 liegt sehr hoch; eine genaue Bestimmung ist nicht möglich, weil schon weit unterhalb des Schmelzpunktes Zerfall (unter Abgabe von O_2) stattfindet (vgl. Syst. Fe—O_2, Teil A). Eine Ferrioxydschmelze — hergestellt durch Einwerfen von Fe_2O_3 in einen auf 1600° erhitzten, von O_2 durchströmten Platintiegel — zeigte nach Kohlmeyer[526, 527]) den Erstarrungspunkt von etwa 1560°; die erstarrte Masse enthielt etwa 3,1 Proz. FeO. Nach Ruff und Goecke[584]) schmilzt Fe_2O_3 in der Luftleere bei 1548° unter Zersetzung. Bei der Aufnahme einer Erhitzungslinie fand Kohlmeyer[636]) bei 1370° Sinterung (unter beginnender Zersetzung), bei 1470° Beginn des Schmelzens und erst oberhalb 1525° trat völlige Verflüssigung ein; die Zusammensetzung der Schmelze entspricht dann jedenfalls nicht mehr Fe_2O_3. Für die Schmelzpunkte des natürlichen Hämatits oder Eisenglimmers werden viel niedrigere Schmelzpunkte angegeben, nämlich 1300° [399]) oder 1350—1400° [413]).

Umwandlungspunkte. Auf der vorher erwähnten Erstarrungslinie fand Kohlmeyer[526]) bei 1350° und 1250° einen schwachen, bei 1030° einen stärkeren thermischen Effekt, deren Deutung noch aussteht (vgl. auch S. B 270). Sosman und Hostetter[713]) fanden oberhalb 1000° keine Umwandlung, dagegen auf Erhitzungslinien bei 678° einen deutlichen, bei 755—785° einen schwachen Umwandlungspunkt; der erste stimmt sehr nahe mit den Umwandlungspunkten überein, die sich aus der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten (S. B 263), der Wärmeleitfähigkeit (s. oben), der magnetischen Suszeptibilität (S. B 267), des elektrischen Leitvermögens (S. B 269) und der Thermokraft (S. B 269) ergeben. Kohlmeyer[636]) beobachtete beim Erhitzen auf 920—950° die Bildung einer ,,schwarzen

Modifikation" des Fe_2O_3; aus diesen Angaben läßt sich ein deutliches Bild der Umwandlungen nicht gewinnen (Vgl. auch „Modifikationen, S. B 269.)

Verdampfung. Moissans[320]) Angabe, daß Eisenoxyd bei 2000° „sublimiert", bedeutet wohl, daß ein z. T. zersetztes Oxyd ins Sieden gerät. Über die Verdampfung des Fe_2O_3 als solches ist nichts bekannt; über Zersetzungsspannung s. System Fe-O_2, Teil A.

Für die **Brechungsindizes** (ω und ε) des Hämatits fand Wülfing[329])

für die Linie	A	a	B	C
ω =	2,904	2,949	2,988	3,04
ε =	2,690	2,725	2,759	2,797

Weitere Messungen von Försterling[474]). Die Doppelbrechung ist stark negativ (Kalb[873])).

Das *Emissionsspektrum* des Eisenoxydes im elektrischen Lichtbogen weist nach Domek[555]) einige Banden auf, die dem metallischen Eisen nicht zukommen. — Über die ausgestrahlte Energie vgl. [780c])

Für das *Reflexionsvermögen* von Eisenglanz fand Koenigsberger[672]) für Licht mit el. Vektor ⊥ Hauptachse 25,7 Proz. und ‖ Hauptachse 22,9 Proz. Diese Messungen stimmen mit den aus Brechungsexponenten berechneten überein.

Kathodoluminiszenz: Kristalle von natürlichem Fe_2O_3 von etwa 1 mm Größe zeigen nach Ewles[859d]) bei einer Anregungsspannung von etwa 4000 Volt eine rötliche Luminiszenz, die bei höheren Spannungen in blau übergeht. Im Achatmörser pulverisiertes Oxyd gibt bei 1000 Volt bläulichweißes Licht, zu feinstem Mehl zerkleinertes Oxyd zeigt keine Fluoreszenz.

Nach 1-stündiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Berührung mit einer photographischen Platte gebracht, zeigt das Fe_2O_3 gleich vielen anderen Oxyden und Salzen eine deutliche Einwirkung auf die Platte (Montignie[1149])).

Die ***magnetische Suszeptibilität*** des α-Eisenoxydes (vgl. auch S. B 239) hängt sehr von der Herstellungsart ab, ferner von der Temperatur, auf welche es vor der Messung erhitzt wurde, und von der Erhitzungsdauer. Einige Werte der spezifischen Massen-Suszeptibilität χ verschiedener Präparate bei Zimmertemperatur sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Präparat:	$\chi \cdot 10^6$	Autor
Kahlbaum	20,6	Honda und Soné[703, 766])
Colcothar (Eisenrot)	15,2	Herroun, Wilson[760b, 1079])
Käufl.	28	Wedekind, Albrecht[954])
Geglühtes Hydroxyd	22	Wedekind, Albrecht[954])
α-Fe_2O_3 durch Glühen des magnet. Oxydes von Baudisch bei 550°—900°	83	Wedekind, Albrecht[954])
Oxyd durch Verbrennen von $Fe(CO)_5$	220—2600	Wedekind, Albrecht[954])

Die hohe Suszeptibilität der letzten Präparate dürfte auf einen Gehalt an Fe_3O_4 zurückzuführen sein.

Daß die Herstellungsart des Eisenoxydes einen sehr großen Einfluß auf seine magnetischen Eigenschaften hat, zeigen auch die S. B 246 angeführten Untersuchungen von Veil.

Nach Herroun und Wilson[1079]) können Spuren von organischen Substanzen eine enorme Steigerung der Suszeptibilität des Eisenoxydes beim Erhitzen infolge Bildung von Fe_3O_4 bewirken. Da ein Teil Kohlenstoff acht Gewichtsteile Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduziert und dieses die 10000fache Suszeptibilität des Fe_2O_3

besitzt, so kann die magnetische Messung als äußerst empfindliche Reaktion auf reduzierend wirkende Stoffe benutzt werden.

Über den Einfluß kleiner Beimengungen von Ca, Mg, Co, Ni auf die Suszeptibilität vgl. S. B 277.

Blanc und Chaudron[921, 959]) bestimmten den *Einfluß des Erhitzens* auf die Suszeptibilität systematisch. Das verwendete Oxyd war durch Zersetzung von Ferrisulfat oder Ferrinitrat bei 500° dargestellt. Es wurde in einem auf $\pm 5°$ regulierbaren elektrischen Ofen auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, bis die alle 12 Stunden (nach dem Abkühlen) wiederholte Messung der Suszeptibilität konstante Werte ergab. Dann wurde die Temperatur des Ofens um etwa 20° erhöht und wie vorher weiterverfahren. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. B 94 wiedergegeben. Auf der Abszisse ist die Temperatur in °C, auf der Ordinate die Suzseptibilität in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

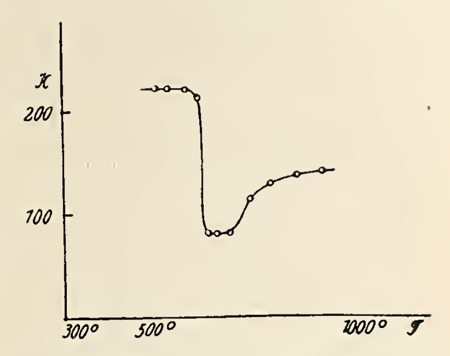


Fig. B 94. Änderung der magnetischen Suszeptibilität (χ) von Fe_2O_3 mit der Temperatur nach Blanc und Chaudron.

Wie man sieht, bleibt die Suszeptibilität nach dem Erhitzen bis gegen 600° konstant, dann nimmt sie plötzlich ab, um gegen 700° von neuem anzusteigen. Die plötzliche Änderung der Suszeptibilität wird auf die bei der gleichen Temperatur beobachtete Änderung in der Korngröße zurückgeführt (S. B 262). Die Temperatur, bei welcher die plötzliche Änderung in der Suszeptibilität eintritt, wurde von Honda und Soné[703]) schon früher zu 690° bestimmt, Forestier[1050]) fand 675°. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist die Suszeptibilität nach Honda, Soné unabhängig von der Temperatur $\chi = 14{,}7 \cdot 10^{-3}$, Serres[1124]) fand zwischen 700 und 750° im Mittel $\chi = 19{,}7 \cdot 10^{-3}$.

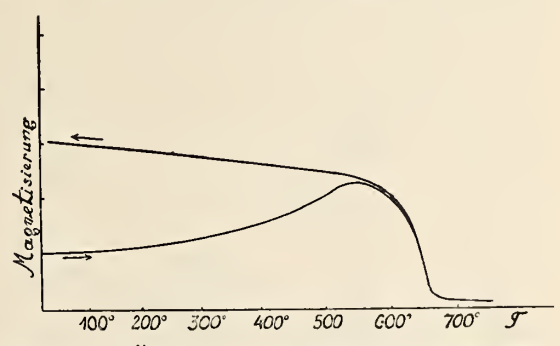


Fig. B 95. Änderung des Magnetisierungskoeffizienten von Fe_2O_3 beim Erhitzen und Wiederabkühlen in einem Magnetfelde nach Forestier und Chaudron.

Auf der Ordinate sind die Ausschläge des verwendeten Apparates aufgetragen. Empfindlichkeit etwa 1000 mal größer als bei der Untersuchung des Magnetits (Fig. B 102, S. B 287).

Der vorstehend angegebene magnetische Umwandlungspunkt liegt annähernd bei derselben Temperatur, bei der sich auch viele andere Eigenschaften des Ferrioxydes sprunghaft ändern (Ausdehnungskoeffizient (S. B 263), Wärmeleitungsvermögen (S. B 264), elektr. Leitfähigkeit (S. B 269), Thermokraft (S. B 269) usw., vgl. auch S. B 270).

Über die magnetischen Umwandlungspunkte im System Fe_2O_3—Fe_3O_4—FeO—Fe vgl. Huggett und Chaudron[1011, 1112]), sowie Teil A, System Fe—O_2.

Forestier und Chaudron[967, 1050]) sowie Honda, Soné[703, 766]) bestimmten χ beim Erhitzen und Wiederabkühlen in einem Magnetfelde. Es zeigte sich, daß die Suszeptibilität des (durch schwaches Erhitzen von Hydroxyd hergestellten) Oxydes bis gegen 600° ansteigt und dann wie oben, plötzlich abfällt. Beim Abkühlen des über 600° erhitzten Oxydes im Magnetfelde nimmt der Koëffizient aber bis zur Zimmertemperatur zu (Fig. B 95). Neuerliches Erhitzen ergibt

denselben Effekt, beim Wiederabkühlen bleibt aber ein Oxyd zurück, welches einen noch höheren Koëffizienten hat als das erste Mal. Läßt man das über 675° erhitzte Oxyd ohne magnetisches Feld abkühlen, so wird die Magnetisierung zerstört.

Über die Änderung der Suszeptibilität beim Abkühlen auf —190° vgl. Honda und Soné[703, 766]). Über die Suszeptibilität und das thermomagnetische Verhalten natürlicher Eisenoxyde vgl. Wilson[760b]), Huggett und Chaudron[1037, 1112, 1152]). Messungen der Magnetisierung, der Hysteresis an Kristallen von Hämatit haben Townsend und Smith[773a]) durchgeführt.

Der magnetooptische Kerreffekt wurde u. a. von Martin[741]) bestimmt.

Elektrische Leitfähigkeit: Der natürliche Eisenglanz ist ein guter Leiter der Elektrizität, und zwar leitet er den Strom — mindestens z. T. — nach Art der Metalle, also nicht elektrolytisch. Genaue Messungen der Leitfähigkeit wurden von Bäckström[260, 311]) (B) sowie von Koenigsberger und Reichenheim[440]) (K. u. R.) an Stäben ausgeführt, die aus sehr reinen Eisenglanzkristallen verschiedener Herkunft herausgeschnitten waren. Die Leitfähigkeit wird durch geringfügige fremde Einlagerungen im Kristall sehr stark beeinflußt, und zwar stets verringert. Die beste Leitfähigkeit, die dem wahren Leitvermögen des kristallisierten Fe_2O_3 am nächsten kommt, wiesen Stäbe eines norwegischen Eisenglanzes auf. Eine Auswahl der gewonnenen Zahlen ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben: t ist die Temperatur in °C, w der spezifische Widerstand in Ohm.

Spezifischer Widerstand von norwegischem Eisenglanz.

Parallel zur Hauptachse.

t	w (Ohm)	
	K. u. R.	B.
— 185°	ca. 2900	
— 146	129,5	
— 130	57,2	
— 71	4,85	
0	0,876	
+ 16	0,702	0,705
123	0,259	0,277
181	0,1955	0,202
244	0,146	0,149
800	0,0209	
960	0,0172	
20	0,465	

Senkrecht zur Hauptachse.

t	w (Ohm)	
	K. u. R.	B.
— 74°	1,97	
0	0,431	
+ 18,3	0,351	0,352
86	0,189	0,198
117	0,156	0,164
238	0,0933	0,0980
440	0,0488	
1080	0,0134	

Der Widerstand nimmt demnach beim Erwärmen bis auf 1000° andauernd ab, zuerst rasch, dann immer langsamer. Bei noch stärkerem Erhitzen hört die Abnahme des Widerstandes auf, über 1200° wird der Temperaturkoëffizient positiv wie bei den Metallen.

Die Temperatur-Abhängigkeit des spez. Widerstandes läßt sich nach Koenigsberger und Reichenheim durch die folgende, aus theoretischen Betrachtungen abgeleitete Gleichung $w = w_0 \, (1 + \alpha t \pm \beta t^2) \, e^{q\left(\frac{1}{t+273} - \frac{1}{273}\right)}$ darstellen, in welcher w_0 den spez. Widerstand bei 0° bedeutet; α, β und q sind Konstante. Bidwell[727]), der Messungen an gepreßten Pulvern von Fe_2O_3 aus-

führte, fand diese Formel bestätigt. Zu einer anschaulicheren Darstellung kommt man aber nach seinen Versuchen mittels der empirischen Gleichung

$\log WT^{\frac{3}{2}} = \frac{A}{T} + B$, die gerade Linien liefert. Wie aus Fig. B 96 hervorgeht, schneiden sich die Geraden bei etwa 730° in einem stumpfen Winkel. Der fähiggleiche Umwandlungspunkt ergibt sich aus Messungen der thermischen Leitkeit (S. B 265), der Thermokraft (s. unten) und anderen Eigenschaften (s. S. B 270) Der Umwandlungspunkt verschiebt sich etwas bei Wiederholung der Versuche.

Koenigsberger und Reichenheim nehmen ebenfalls eine Umwandlung des Fe_2O_3 in eine zweite Modifikation zwischen 600 und 900° an, weil das hoch erhitzte Oxyd nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur parallel zur Hauptachse einen kleineren spez. Widerstand besitzt als vor dem Erhitzen (0,465 Ω gegen 0,66 Ω, vgl. Tab. S. B 268).

Bei 1320° weist die Widerstandskurve eine neue Unregelmäßigkeit auf, die auch in der Kurve der Thermokraft festzustellen ist. Dieser Umwandlungspunkt dürfte mit dem von Kohlmeyer (vgl. S. B 265) bei 1250 bis 1350° festgestellten Haltepunkt übereinstimmen. (Weiteres über die Umwandlungen des Fe_2O_3 bei höherer Temperatur vgl. S. B 265.)

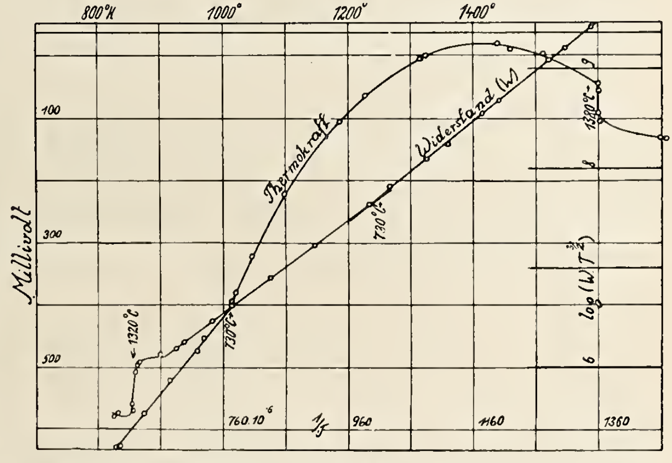


Fig. B 96. Spezifischer Widerstand und Thermokraft von gepreßtem Fe_2O_3-Pulver nach Bidwell[717]).

Der Widerstand ist in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ und $\log WT^{\frac{3}{2}}$ dargestellt. Die Größe der Skalenteile ist in der Fig. unten und rechts ersichtlich gemacht. Für die Kurve der Thermokraft gelten die Zahlen links und oben.

Nach Hilpert und Kohlmeyer[527]) ist die Leitfähigkeit des aus Schmelzfluß erstarrten Ferrioxydes (mit 3 Proz. FeO) etwa das 10^{-10}fache der des Eisens, also viel geringer als bei Eisenglanz oder Magnetit. Ob dies nur auf Übergangswiderstände zwischen den Kristallen zurückzuführen ist, oder ob tatsächlich die Leitfähigkeit des Materials so gering ist, konnte nicht entschieden werden.

Die ***Thermokraft*** von Eisenglanz gegen Kupfer wurde von Weiss und Koenigsberger[528, 583]) m Mittel zu $+ 5{,}00 \cdot 10^{-4}$ Volt/° C ± 10 Proz. gefunden. Der Strom fließt an der warmen Lötstelle zum Kupfer. (Ältere diesbezügliche Beobachtungen vgl. [260].)

Bidwell[727]) bestimmte die Thermokraft von gepreßtem Fe_2O_3-Pulver gegen Platin. Die Kurve (Fig. B 96) weist Unstetigkeiten bei denselben Temperaturen auf, wie die Widerstandskurve (vgl. oben).

Messungen des *photoelektrischen Effektes* hat Dima[637]) ausgeführt. (S. S. B 395.)

Annahmen über die Existenz verschiedener Modifikationen des paramagnetischen Eisenoxydes: Keppeler und D'Ans[500]) schließen aus einem Knick in der Kurve für die SO_2-Tension des Ferrisulfates bei 640° (s. aber S. B 309)

auf die Bildung einer allotropen Modifikation von Fe_2O_3. Nach Bidwell[727]) weisen die Kurven der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft bei 710—730°, sowie bei 1320° plötzliche Richtungsänderungen auf (vgl. S. B 265, 269).

Auch der Magnetismus (S. B 267), sowie der Ausdehnungskoëffizient des Eisenoxydes (vgl. S. B 263) erfahren in der Nähe von 680° plötzliche Änderungen.

Le Chatelier schließt auf die Existenz zweier Modifikationen des Eisenoxydes, weil das auf 1000° erhitzte Oxyd eine andere Bildungswärme besitzt als das auf 400° erhitzte (vgl. S. B 260).

Hilpert[525]) nimmt zwei Modifikationen an, weil das über 900° erhitzte Oxyd durch Wasserstoff viel schwerer reduzierbar ist, als das weniger hoch geglühte.

Krause[1099]) nimmt drei Modifikationen des Eisenoxydes an, nämlich Ferriferrit (nach dem Glühen durch Säuren peptisierbar, entstanden durch Glühen von gealtertem Ferrihydroxydgel (vgl. S. B 253), Ortho-Ferrioxyd (durch Glühen von frischem Hydroxyd entstanden), Meta-Ferrioxyd (durch Glühen von gelbem Ferrihydroxyd entstanden, in Ammoniak peptisierbar).

Auch die verschiedenen Farben des Oxydes, die Unterschiede in der Löslichkeit (S. B 272), Anomalien der Abkühlungslinie (S. B 265) haben zur Annahme verschiedener Formarten geführt; doch scheint allen diesen Annahmen der Nachweis zu widersprechen, daß das Kristallgitter bis 1150° unabhängig von Herstellung und Vorbehandlung des Oxydes ist (S. B 261).

Chemisches Verhalten.

a) Reaktionen mit Gasen und festen Stoffen.

Thermischer Zerfall: Das Ferrioxyd verliert bei andauerndem Erhitzen auf höhere Temperatur Sauerstoff und geht allmählich in Fe_3O_4 und dieses schließlich in FeO über. Die Angaben über die Zersetzungstemperaturen weisen große Widersprüche auf, die zum Teil durch die Unterschiede in der Untersuchungsmethodik, zum Teil durch die besonderen Verhältnisse bei der Zersetzung des Ferrioxydes zu erklären sind. Ausführliches über den Zersetzungsvorgang vgl. System Fe—O_2, Teil A.

Sauerstoff wird von Eisenoxyd auch bei erhöhtem Druck und höherer Temperatur nicht aufgenommen; im Gemisch mit Chromhydroxyd entsteht beim Erhitzen eine kleine Menge Chromat (Milbauer[715])); über Absorption von Luft siehe Ruer, Kuschmann[965]).

Durch Wasserstoff, Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe wird das Eisenoxyd bei höherer Temperatur leicht reduziert. Über die bei diesen Reaktionen eintretenden Gleichgewichte s. System Fe—H—O_2, Fe—C—O_2, Teil A.

Über den Verlauf der Reaktion s. „Darstellung von reinem Eisen“, Teil A.

Über die Adsorption von H_2, CO, CO_2 und O_2 an Fe_2O_3 vgl. Benton[844c]), Nikitin[968]).

Ammoniak reduziert in der Glühhitze zu stickstoffhaltigem Eisen. (Vgl. auch Teil A: Nitrid.)

Schwefel bildet mit Eisenoxyd in der Glühhitze FeS und SO_2 (s. FeS, Teil A.)

Durch Schwefelwasserstoff wird das Ferrioxyd bei 300° fast quantitativ in FeS_2 verwandelt nach der Gleichung: $Fe_2O_3 + 4\,H_2S = 2\,FeS_2 + 3\,H_2O + H_2$, zwischen 400 und 500° bildet sich ein Gemenge von FeS und Fe_2S_3, bei weiterer

Steigerung der Temperatur wird FeS zum Hauptprodukt entsprechend der Gleichung: $2\,Fe_2O_3 + 7\,H_2S = 4\,FeS + 3\,SO_2 + 7\,H_2$. Außerdem entwickelt sich etwas SO_3 (Gautier[455]), Sayce[1148])). Näheres bei FeS, FeS_2, Teil A u. Fe_2S_3. Beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Schwefelnatrium und Eingießen der Schmelze in Wasser entsteht ein schwarzer Niederschlag, der beim Wegwaschen des Natriumsulfides zum Teil kolloid in Lösung geht. Mit FeS reagiert das Oxyd bei 800° quantitativ nach der Gleichung:

$$FeS + 10\,Fe_2O_3 = SO_2 + 7\,Fe_3O_4.$$

Bei 900—1100° setzt sich das gebildete Fe_3O_4 mit überschüssigem FeS sehr langsam um nach: $FeS + 3\,Fe_3O_4 = 10\,FeO + SO_2$ (Martin und Fuchs[806])).

Schwefeldioxyd führt das Eisenoxyd bei Rotglut nur z. T. in Fe_3O_4 über und bildet selbst SO_3 (Hammick[728]), Keppeler[498])); über die hierbei auftretenden Gleichgewichte s. bei $Fe_2(SO_3)_3$ und $FeSO_4$ (S. B 50).

Leitet man $SeOCl_2$-Dampf über auf 400° erhitztes Eisenoxyd, so bildet sich $FeCl_3$ und SeO_2 (Ray[859c])).

Beim Glühen von Eisenoxyd im Chlorstrom sublimiert $FeCl_3$ (Weber[117])). Die Reaktion wird bei 700° merklich und geht bei 900° lebhaft von statten. Aus den Eisenerzen läßt sich das Eisen bei 900—1000° mit strömendem Chlor in kurzer Zeit quantitativ ausziehen (Kangro, Flügge[1089])). In Anwesenheit von CO (Quantin[251b])) oder Kohlenstoff (Adadurow[1138])) erfolgt die Chlorierung von Fe_2O_3 (Pyritabbränden) glatt bei dunkler Rotglut. Das wirksame Agens ist bei diesen Reaktionen intermediär gebildetes $COCl_2$, welches Fe_2O_3 schon bei 350° in $FeCl_3$ überführt (Chauvenet[595e])). Ähnlich wirkt CCl_4 (Cambouliνes[574f])). Ebenso entsteht $FeCl_3$ beim Glühen im raschen Strom von Chlorwasserstoff (Buisine[291])). (Vgl. auch S. B 162 nnd Spitzin, Z. anorg. Ch. **189,** 337 (1930)).

Durch Metalle, die eine große Affinität zu Sauerstoff besitzen, wird das Eisenoxyd in der Wärme glatt zu metallischem Eisen reduziert. Von technischer Bedeutung ist insbesondere die Reduktion durch Aluminium, auf welcher das von Goldschmidt[357a]) erfundene Thermitverfahren (Aluminothermie) beruht. (Vgl. auch Bd. III/1, S. 77.) Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man Eisenoxyd und Aluminiumgries annähernd in den der Gleichung $Fe_2O_3 + Al_2 = Fe_2 + Al_2O_3$ (1) entsprechenden Mengenverhältnissen mischt und die Reaktion durch lokale Erhitzung mittels einer „Zündkirsche“ (aus BaO_2 und Al bestehend) einleitet. Die bei der Umsetzung nach (1) freiwerdende Wärme (196 kcal) reicht hin, um die einmal eingeleitete Reaktion mit größter Geschwindigkeit durch das ganze Reaktionsgemisch fortzupflanzen, wobei die Temperatur unter Umständen bis auf 3000° steigt, jedenfalls aber so weit, daß die Reaktionsprodukte verflüssigt werden. Das Fe_2O_3 kann zum Teil oder ganz durch Fe_3O_4 ersetzt werden. Das Verfahren findet Anwendung in Hüttenwerken, ferner zum Schweißen von Eisen- und Stahlgegenständen (z. B. Schienen); unter Benutzung von Gemischen des Eisenoxydes mit anderen Metalloxyden dient es zur Herstellung C-freier Ferrolegierungen (z. B. Ferrochrom, Ferrotitan) usw.

Ähnlich wie mit Al vollziehen sich die Umsetzungen des Eisenoxydes mit Mg, Ca, Si (Goldschmidt[512a])), Ce und den Ceritmetallen (Muthmann, Weiss und Aichel[433a])).

Beim Erhitzen mit Platin auf höhere Temperatur wird Sauerstoff abgegeben und es bildet sich metallisches Eisen, das sich mit dem Platin zu einer Legierung von geringer magnetischer Suszeptibilität vereinigt (Sosman und Hostetter[688])).

Über das Verhalten von Fe_2O_3 zu Metalloxyden vgl. Ferrite, S. B 290.

Über Erhitzungslinien von Fe_2O_3 mit sauren Oxyden s. Tammann[934]).

b) Reaktionen mit Lösungen.

Die Löslichkeit des Eisenoxydes in Säuren hängt ebenso wie die vieler anderer Oxyde von der Art der Herstellung besonders aber von der Temperatur ab, welcher das Oxyd vor der Säurebehandlung ausgesetzt wurde.

In Salzsäure ist das nicht zu stark geglühte Ferrioxyd leicht löslich, das scharf geglühte löst sich erst nach langem Digerieren. Setzt man der Lösung etwas MnO_2 zu, so vollzieht sich die Auflösung infolge Einwirkung des naszierenden Chlors sehr rasch. Ähnlich wirkt ein Zusatz von Cl, Br, J oder Wasserstoffperoxyd zu der Salzsäure (Bornträger[364]). Ein Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Natriumhypophosphit (Koelsch[664b]) oder Zinnchlorür (Tananaeff[875])) bewirkt ebenfalls eine rasche Auflösung des geglühten Ferrioxydes in Salzsäure; ebenso wird durch anhaltendes Kochen mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten eine Umwandlung des Eisenoxydes in dem Sinne bewirkt, daß es in Salzsäure leicht löslich wird (Classen[201]).

In Flußsäure ist das Eisenoxyd viel leichter löslich als in Salzsäure (vgl. S. B 159), weshalb man auch zum Abbeizen von „Hammerschlag" HF verwendet; auch in Oxalsäure löst es sich leichter. Zur Auflösung in Salpetersäure bedarf es langen Erhitzens auf höhere Temperatur (Jovitschitsch[610]); in Schwefelsäure von 300° erfolgt die Auflösung leicht (Buisine[291]).

Nachstehend sind einige von Deussen[434]) ermittelte Zahlen über die Auflösungsgeschwindigkeit des geglühten und des nicht geglühten Eisenoxydes in Salzsäure, Flußsäure und Oxalsäure angegeben. Das Eisenoxyd wurde bei diesen Versuchen mit der Säure im Thermostaten bei 25° t Stunden lang geschüttelt und die in Lösung gegangene Menge Eisen in je 10 ccm der Flüssigkeit bestimmt:

	t	$g\,Fe_2O_3/10\,cm^3$ gelöst in		$\frac{n}{1}(COOH)_2$	
		$\frac{n}{1}$ HCl	$\frac{n}{1}$ HF	t	gelöst $gFe_2O_3/10\,cm^3$
Nichtgeglühtes Oxyd	ca. $4\frac{1}{2}$	0,0409	0,1581	$1\frac{3}{4}$	0,0310
	„ $21\frac{1}{2}$	0,1230	0,2235	$6\frac{3}{4}$	0,0790
	„ $45\frac{1}{2}$	0,2125	0,2279	22	0,1960
				94	0,2326
Geglühtes Oxyd (Hammerschlag)	$4\frac{1}{2}$	0,0224	0,0889		
	$43\frac{1}{2}$	0,1000	0,2035		
	$139\frac{1}{2}$	0,1910	0,2194		

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisenoxydes in verdünnter Schwefelsäure von der Herstellungsart und der Glühtemperatur ergibr sich aus Hedvalls[805]) Versuchen:

Die durch 10—11 stündiges Erhitzen von Ferroammonsulfat, Ferrosulfat oder Ferroxalat auf 650° hergestellten Oxyde wurden 1—2 Stunden auf die in der Tabelle angegebenen höheren Temperaturen erhitzt. Zur Bestimmung der Löslichkeit behandelte man die Proben mit gleichen Mengen molarer Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade und ermittelte hierauf den Eisengehalt der Lösung:

Oxyd gewonnen aus:	Löslichkeit des angew. Fe_2O_3 in % nach dem Erhitzen auf				
	650°	700°	800°	900°	1000°
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ krist.	19,3—20,0	15,8—15,1	6,0	4,0—2,8	0,9—0,4
$FeSO_4$ „	6,0	4,2	3,5	3,0	1,8
FeC_2O_4 „	6,3	6,3	5,9	5,3	4,5

Die Unterschiede in der Löslichkeit der einzelnen Präparate sind auf Verschiedenheiten in der Kristallausbildung zurückzuführen. Bei höherer Temperatur werden die Löslichkeitsunterschiede kleiner, weil eine Angleichung der Kristallform (Oberflächenverkleinerung) stattfindet (vgl. S. B 262).

In Calciumbicarbonatlösung ist das Eisenoxyd besonders in Gegenwart einer Spur von primärem Alkalisulfat oder von Calciumsulfat sehr merklich löslich. Die Wirkung der HSO'_4-Ionen ist vielleicht eine katalytische. Auf dieser Löslichkeit des Eisenoxydes beruht die Entrostung des Eisens im Eisenbeton (Rohland[531]).)

Über die Löslichkeit in Zuckerlösungen vgl. Stelle[381b]).

Angaben über die Fähigkeit von Fe_2O_3 zur Bildung plastischer Massen s. bei Ruff und Riebeth[1035a]), über das Zusammenbacken von brikettiertem pulverförmigem Fe_2O_3 beim Erhitzen, Reduzieren usw. s. Hedvall[1033b]).

Verwendung von Eisenoxyd.

Das durch Glühen von Ferrihydroxyd hergestellte Oxyd ist wegen seiner großen inneren Oberfläche sehr hygroskopisch; außerdem absorbiert es viel Ammoniak und kann zur Entfernung dieses Gases aus Gemengen dienen (Nikitin[968])).

Das Eisenoxyd ist ein sehr wirksamer Katalysator von Oxydationsvorgängen, eine Eigenschaft, die schon seit langer Zeit bekannt ist (vgl. [108, 114]) und die in neuerer Zeit in der Technik und Wissenschaft vielfache Anwendung findet. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei auf die Verwendung des Eisenoxydes beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß [422, 423, 498, 499, 1049]), bei der Herstellung und Oxydation von Ammoniak[638, 839]), bei der Zersetzung von Kaliumchlorat, Perchlorat, der Oxydation vieler organischer Verbindungen usw. hingewiesen, sowie auf die besonders in der letzten Zeit mit großem Erfolg angewendeten Verstärkung der katalytischen Wirkung durch Zusatz anderer Metalloxyde. (Vgl. z. B. Mittasch[969]). Näheres Abschnitt Katalyse. Über die Abhängigkeit der Katalysatorwirkung von der Adsorptionsfähigkeit des Oxydes vgl. Benton[844c]).

Außer zu den vorgenannten Zwecken dient das natürlich vorkommende Eisenoxyd im größten Maßstabe als Rohmaterial zur Erzeugung von Eisen und Stahl (vgl. Technologie). Über die Anwendung beim Thermitverfahren vgl. S. B 271. Das künstlich hergestellte Oxyd findet wegen seiner Härte zum Schleifen und Polieren Anwendung (Englischrot, Polierrot). Außerdem wird es als Malerfarbe verwendet (vgl. S. B 260), als Mittel zum Färben von Glas usw.

Ferromagnetisches γ-Eisenoxyd.

Das magnetische Ferrioxyd ist etwa seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Es wurde von Pelouze[124]) bei der Oxydation von metallischem Eisen, von Robbins[111b]) bei der Oxydation von Ferroferrioxyd beobachtet. Malaguti[124]) studierte die Bildungsweise und die Eigenschaften des magnetischen Oxydes genauer. Seine Beobachtungen wurden teils bestätigt, teils angezweifelt. Im allgemeinen war man geneigt, die magnetischen Eigenschaften des Oxydes, insbesondere auch die der mineralischen Oxyde, auf einen geringen Oxydul-, Ferritgehalt oder andere Beimengungen zurückzuführen. (Vgl. u. a. [105a, 128a, 128b, 153a, 305a, 189b])). Erst durch die neueren, insbesondere von Hilpert[521]) eingeleiteten Forschungen ist die Existenz des oxydulfreien magnetischen Eisenoxydes sichergestellt. Nach Huggett[1112]) enthalten aber alle Präparate des magnetischen Oxydes Spuren von Magnetit in fester Lösung, die sich chemisch nicht nachweisen lassen, jedoch durch thermomagnetische Untersuchung zu erkennen sind.

Vorkommen: Das magnetische Eisenoxyd findet sich in der Natur viel seltener als das unmagnetische Erz[913, 1079]. Nach Frebold und Hesemann[964]) ist die Bildung des magnetischen Oxydes an Sauerstoffarmut und erhöhte Temperatur geknüpft. (Vgl. auch Stirnemann[903]), Sosman und Posnjak[913])). Diese Bedingungen treffen bei der mitunter beobachteten Paragenese Pyrit-magnetischer Eisenglanz zu[753, 840, 913, 970]), die nach Hilpert[521]) sehr wahrscheinlich über Ferroferrioxyd als Zwischenprodukt führt. Die unter dem Namen Martit bekannte, oft magnetische Form des Eisenglanzes — Oktaederform, aber nach [923]) mit rhomboëdrischem Gitter — ist ebenfalls durch Umwandlung aus dem Magnetit entstanden. Über ihre Struktur vgl. Goldschmidt, Barth und Lunde[919]), über das thermomagnetische Verhalten vgl. Huggett[1112, 1152]).

Bildung und Darstellung: Die Calcination des künstlich hergestellten kolloiden Ferrihydroxydes ergibt stets das unmagnetische Eisenoxyd, das künstlich hergestellte γ-Fe OOH liefert magnetisches Oxyd (vgl. S. B 239). Von den in der Natur vorkommenden Hydraten des Eisenoxydes ergibt Lepidokrokit (Rubinglimmer) bei der Entwässerung das magnetische, Goethit, ebenso wie die übrigen das unmagnetische Oxyd (vgl. S. B 226).

Zur Darstellung des magnetischen Oxydes geht man von dem Ferro-ferrioxyd aus. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich je nach der Feinheit und Vorbehandlung bereits bei 105° oder erst bei 350° zu dem magnetischen Oxyd. Die Oxydation ist unter Umständen von einem Aufglühen begleitet. (Vgl. Malaguti[124]), Sosman und Posnjak[913]), Baudisch und Welo[923, 963]), Chevallier[924]), Abraham und Planiol[925]), Huggett und Chaudron[1038, 1112]), Herroun und Wilson[1079])). Aus natürlichem Magnetit bildet sich γ-Fe_2O_3 erst bei höherer Temperatur (500—800°) (Baudisch, Welo[923]), Twenhofel[1033h])). Ein sehr magnetisches Eisenoxyd erhält man auch, indem man auf das gefällte Eisenoxyduloxydhydrat unter Wasser Alkalipersulfat einwirken läßt. Das Reaktionsprodukt läßt sich mit einem Magneten bis über die Oberfläche der Flüssigkeit heben (Hilpert[521]), Sosman und Posnjak[913])).

Die Oxydation von Ferroverbindungen (Hydroxyd, Carbonat, Salze organischer Säuren) liefert nur dann magnetisches Ferrioxyd, wenn sie so langsam geleitet wird, daß sich zunächst das schwarze Oxyduloxyd bilden kann. Die Produkte sind stets schwächer magnetisch als jene, welche aus reinem Fe_3O_4 gewonnen werden [521, 1079]) (vgl. auch S. B 278).

Eigenschaften.

Kristallform: Baudisch und Welo[923]) stellten durch Röntgenaufnahmen (von Davey) fest, daß das magnetische Ferrioxyd ebenso wie Magnetit stets aus Mikrobausteinen kubischer Atomanordnung aufgebaut ist, während das gewöhnliche inaktive Eisenoxyd rhomboëdrisch kristallisiert (vgl. S. B 261). Vergleichende Röntgenaufnahmen von magnetischen und nichtmagnetischen Eisenoxyden findet man auch bei Frebold[952, 964]), Albrecht[1097]), Twenhofel[1033h]); Strukturuntersuchungen von natürlichem, magnetischem Oxyd siehe Sosman, Posnjak[913]).

Farbe: Das natürlich vorkommende kristallisierte magnetische Oxyd besitzt nach Frebold und Hesemann[964]) eine bläulich-weiße Farbe, nach Broderick[753]), Sosman und Posnjak[913]) eine bläulich-schwarze Farbe. Die Farbe des künstlich durch Oxydation von Magnetit erhaltenen Pulvers ist meist bräunlich-rotbraun bis gelbbraun, während das gewöhnliche Oxyd rot gefärbt ist.

Herroun und Wilson[1079]) erhielten aber durch Luftoxydation von Ferrooxyd — gewonnen durch Calcination von Ferrooxalat — ein stark magnetisches

Oxyd, das ausgesprochen rot gefärbt war. Auch das von Welo und Baudisch[923]) aus ihrem Magnetit (s. S. B 256) durch Oxydation bei 220° erhaltene Produkt ist tief rot gefärbt.

Die ***Dichte*** des auf 300° erhitzten magnetischen Oxydes beträgt nach Malaguti[124]) bei 15° 4,686, während ebenso hoch erhitztes nichtmagnetisches Oxyd die Dichte 4,784 besaß.

Die ***spezifische Wärme*** des gleichbehandelten magnetischen Oxydes ist nach Malaguti 0,1794, also etwas kleiner als die des nichtmagnetischen Oxydes (0,1863, s. S. B 264).

Magnetismus. Suszeptibilität. Sosman und Posnjak[913]) konnten keine Änderung von χ bei Oxydation von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 feststellen, was Chevallier[924]) bestätigte. Eine Deutung dieser Tatsache siehe unter Konstitution S. B 278. Da ein einzelner Suszeptibilitätswert ohne nähere Angabe aus den bei Fe_3O_4 angeführten Gründen zur Beschreibung ferromagnetischer Stoffe wenig geeignet ist, so erübrigt es sich, die Messungen im einzelnen anzuführen; für die am besten charakterisierten γ-Fe_3O_2-Präparate liegt χ zwischen 0,023 und 0,14 [923, 1079, 1012]).

Permeabilität μ. Für diese mit χ und $\varkappa$ eng zusammenhängende Größe gilt natürlich gleichfalls das oben Gesagte. Nach Welo und Baudisch [923, 963]) nimmt das Maximum von μ an Pulvern von 1,32 g/cm³ beim Übergang von Fe_3O_4 in γ-Fe_2O_3 von 2,93 auf 3,39 zu. Herroun und Wilson[1079]) fanden ähnliche Zahlen, wie sich aus der folgenden Tabelle und der Figur B 100 (bei Fe_3O_4) ergibt.

Magnetische Eigenschaften von γ-Fe_2O_3 (aus Pulver gepreßte Stäbe)

Material: γ-Fe_2O_3 aus	d	$\mathfrak{H}$ für μ_{max}	μ_{max}	$\varkappa$	χ	$\mathfrak{H}_c$	$\mathfrak{B}_{rem.}$
Fe_3O_4 durch Oxydation .	1.67	180	3.68	0,214	0,128	64.7	252
Lepidokrokit E.	2.49	155	2.71	0,136	0,055	41.4	184
„ S.	2.27	180	2.47	0,117	0,0516	55	202

Aus dieser Figur sowie aus Figur B 97 von Baudisch und Welo erkennt man den Verlauf von μ mit steigender Feldstärke und bemerkt, daß bei Oxydation von Fe_3O_4 zu γ-Fe_2O_3 μ_{max} nach kleineren Feldstärken rückt; diese Verschiebung hängt von der Herstellung des Ausgangsmaterials ab.

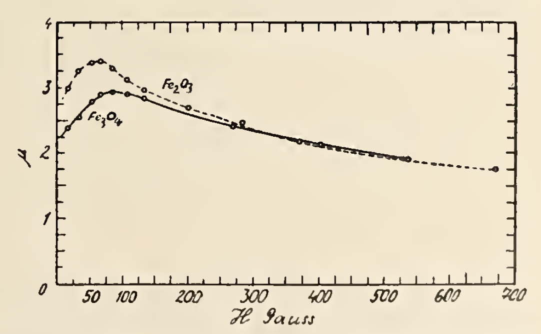


Fig. B 97. Permeabilität μ von Fe_3O_4 und daraus bei 300° gewonnenem magnetischem Fe_2O_3 nach Welo und Baudisch.

Der Sättigungswert der Magnetisierung scheint nicht gemessen zu sein. Über den Curiepunkt s. unten.

Für die vollständigen Hystereseschleifen liegen nur wenige Angaben vor; nach Sosman und Posnjak[913]) sind sie für natürliches und künstliches γ-Fe_2O_3 verschieden. Chevallier[1012]) fand für γ-Fe_2O_3 (aus Fe_3O_4 durch Oxydation bei 400°) beträchtliche Hysteresis; der remanente Magnetismus verhält sich zu dem des Ausgangsmaterials wie 6,13 : 3,8[924]). Einige Zahlen über Remanenz und Koerzitivkraft finden sich in der obigen Tabelle von Herroun und Wilson.

Über die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Lage der Kristallachsen zum Magnetfelde berichten einige ältere Arbeiten; da aber die benutzten Kristalle FeO enthielten, so muß es zweifelhaft erscheinen, ob sie γ-Fe_2O_3 waren; Ergebnisse und Literatur siehe Int. Crit. Tab. VI, 414.

Curiepunkt und Umwandlung in paramagnetisches Oxyd.

Wie jeder ferromagnetische Stoff hat auch γ-Fe_2O_3 ein enantiotropes Umwandlungsintervall, bei dem der Ferromagnetismus verschwindet und wiederkehrt (Curiepunkt); er wird von Hilpert[521]) und übereinstimmend von Sosman und Posnjak[913]) zu 500° angegeben, während Huggett und Chaudron[1038, 1112]) 620° fanden. Ob er von der Herstellungsart, Beschaffenheit und Verunreinigungen abhängt, scheint noch nicht festgestellt, ist aber nicht unwahrscheinlich.

Außer dem umkehrbaren Verschwinden des Ferromagnetismus erleidet γ-Fe_2O_3 bei höherer Temperatur auch einen nicht umkehrbaren Verlust dieser Eigenschaft in einer langsam verlaufenden Reaktion, die — unter Wärmeabgabe (Huggett[1112]) — zum gewöhnlichen Ferrioxyd führt. Hilpert[521]), der diese Verhältnisse sogleich klar erkannt hat, gibt an. daß die nicht umkehrbare Reaktion bei 400° in mehreren Tagen. bei 500° in einigen Stunden, bei 700° aber in wenigen Augenblicken vollendet ist. Nach Baudisch und Welo[923]) findet der irreversible Übergang in α-Fe_2O_3 bei 550°, nach Frebold und Hesemann[964]) bei 600°, nach Sosman und Posnjak[913]) von 650° an statt und dieselbe Temperatur fanden auch Abraham und Planiol[925]), die bei 600° keine Änderung, bei 700° in Übereinstimmung mit Hilpert schnellen uud vollständigen Verlauf der Reaktion feststellten. Twenhofel[1033h]) fand für künstliches γ-Fe_2O_3 den Übergang in α-Fe_2O_3 bei 500°, für natürliches Mineral aber erst gegen 800°. In diesen Zahlen liegt kein Widerspruch, da es sich um eine langsam verlaufende monotrope Reaktion und nicht um eine enantiotrope Umwandlung handelt, so daß die Temperatur ihres Eintretens nicht ohne Willkür feststellbar ist. Überdies aber haben besondere Versuche gezeigt, daß die Beständigkeit des Oxydes (also die Reaktionsgeschwindigkeit der Entmagnetisierung) von verschiedenen Faktoren und Verunreinigungen abhängt.

Der Einfluß der Herstellungsart auf die Beständigkeit des magnetischen Oxydes ergibt sich aus Versuchen von Herroun und Wilson[1079]). Aus Lepidokrokit durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 350—400° gewonnenes magnetisches Oxyd, welches eine spez. Massensuszeptibilität $\chi = 39500 \cdot 10^{-6}$ besaß, verlor diese bis auf $3000 \cdot 10^{-6}$ bei 35 Minuten langem Erhitzen auf 480°. Erhitzte man 10 Minuten auf 750°, so blieb nur ein χ-Wert von $68 \cdot 10^{-6}$. Als besonders beständig erwies sich ein magnetisches Oxyd, das durch Oxydation von FeO — gewonnen durch Calcination von Ferrooxalat — an der Luft hergestellt war. Es besaß ursprünglich einen χ-Wert $34700 \cdot 10^{-6}$, der nach 10 Minuten bei 650° nur auf $33500 \cdot 10^{-6}$ abnahm und selbst nach 10 Minuten bei 750° noch $7200 \cdot 10^{-6}$ betrug.

Nach Huggett[1112]) hängt die Beständigkeit von γ-Fe_2O_3 auch von der Temperatur ab, auf welche das zu seiner Herstellung verwendete Fe_3O_4 erhitzt wurde; es ist um so weniger beständig, je höher diese Erhitzung lag.

Huggett und Chaudron[1038, 1112]) stellten fest, daß die Reinheit des Eisenoxydpräparates einen sehr großen Einfluß auf die Umwandlungstemperatur besitzt. Geht man bei der Herstellung von reinstem, wiederholt umkristallisierten Ferrinitrat aus, so entsteht nach Fällung mit Ammoniak, Reduktion zu Fe_3O_4 bei 500° und Wiederoxydation bei 200°—300° ein magnetisches Oxyd, dessen Magnetisierbarkeit bei etwa 350° durch ein Maximum geht, um dann bis gegen 600°

irreversibel auf 0 zu sinken (vgl. Fig. B 98, Kurve b). Mittels thermischer Analyse läßt sich an dem Präparat zwischen 350° und 450° eine Wärmeentwicklung feststellen. Der Übergang in das gewöhnliche Oxyd findet also bereits in diesem Temperaturintervall statt. Ein aus weniger reinem Ferrinitrat des Handels erzeugtes Präparat gab bei der magnetischen Untersuchung die Kurve a (Fig. B 98), welche zum Unterschied von der vorhergehenden reversibel ist, wie die eines gewöhnlichen ferromagnetischen Körpers mit dem Curiepunkt von 620°. Erst beim Erhitzen auf 700° geht dieses Präparat unter Wärmeentwicklung irreversibel in das gewöhnliche Oxyd über. Fällt man das Ferrihydroxyd statt mit Ammoniak mit Soda, so enthält das schließlich gewonnene magnetische Ferrioxyd etwas Natriumferrit und geht erst bei 800° in das gewöhnliche Oxyd über. Übereinstimmende Beobachtungen über die stabilisierende Wirkung kleiner Beimengungen von NaOH liegen von Emmett und Love[1164]) vor. Ein durch Fällung von Ferro-Ferrisulfat mit NaOH und Oxydation bei 300° gewonnenes Präparat, das nach der Analyse 0,12 % NaOH enthielt, wandelte sich in das unmagnetische Oxyd erst bei 20-stündigem Erhitzen auf 500—600° um, während ein mit NH_3 gefälltes, sonst gleich behandeltes Produkt, seinen Magnetismus schon bei 450° innerhalb 3 Stunden verlor. Auch eine Beimengung von Al_2O_3 (1,55 %) wirkt nach Emmett und Love verzögernd auf die Umwandlung des γ-Fe_2O_3 in α-Fe_2O_3. Die Wirkung ist aber erheblich schwächer als die des NaOH. — Nach Beobachtungen von Herroun und Wilson[1079]) können kleine Beimengungen von Calcium oder Magnesium bewirken, daß selbst nach längerem Erhitzen auf 1040° bis 1060° stark ferromagnetische Produkte hinterbleiben. Ihr Magnetismus ist auf das beim Erhitzen entstandene Calcium- oder Magnesiumferrit zurückzuführen. Hieraus ist auch wohl die Beobachtung von Chevallier[924]) zu erklären, der den Verlust des Ferromagnetismus bei 600° bis 700° als nur unvollständig feststellte. Durch Auflösen in einer Säure geht der Magnetismus des Ferrioxydes vollständig verloren, da die aus der Lösung durch Fällung wiedergewonnenen Oxyde ganz unmagnetisch sind (Malaguti[124]).

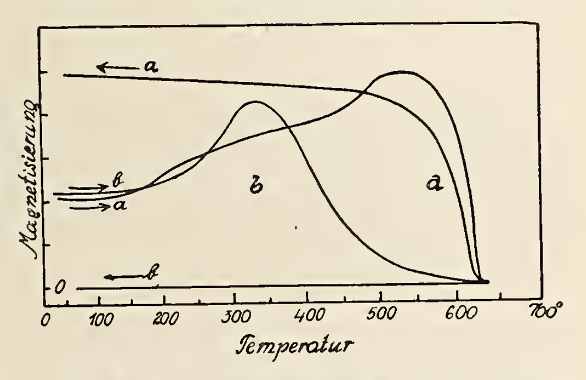


Fig. B 98. Änderung der Magnetisierung zweier Präparate von magnetischem Fe_2O_3 mit der Temperatur nach Huggett und Chaudron.

Als Maß der Magnetisierung sind auf der Oridinate die Ausschläge (cm) des verwendeten Apparates aufgetragen (0,1 g Fe_3O_4 gibt einen Ausschlag von 2 cm).

Aus der Gesamtheit dieser Versuche scheint sich zu ergeben, daß γ-Fe_2O_3 gegenüber α-Fe_2O_3 instabil ist; die (monotrope) Umwandlung wird schon unterhalb des Curiepunktes merklich und verläuft schnell bei 600° bis 700°.

Katalytische und physiologische Eigenschaften: Baudisch und Welo[923]) glaubten festgestellt zu haben, daß sich das γ-Fe_2O_3 vor dem α-Fe_2O_3 durch eine besondere Aktivität auszeichne. So soll es zum Unterschied von dem α-Fe_2O_3 die sogenannte „Blutprobe" geben, das heißt eine Lösung von Benzidinchlorhydrat in 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (ähnlich wie eine Spur Blut) blitzartig blau färben. Ferner soll das γ-Fe_2O_3, ähnlich wie das Blut das Wachstum gewisser Bakterien, z. B. des Bacterium Lepisepticum, auf künstlichen Nährböden befördern, während das α-Fe_2O_3 ohne jeden Einfluß sein soll, usw. Emmett und Love[1164]) wiesen aber nach, daß die von Baudisch und Welo

beobachtete Aktivität des γ-Fe_2O_3 nicht dieser Formart eigentümlich ist, sondern daß gleichartig vorbehandeltes α-Fe_2O_3 die gleiche oder sogar eine größere Aktivität besitzt wie das γ-Fe_2O_3. Baudisch und Welo begingen den Fehler, daß sie das γ-Fe_2O_3 vor der Untersuchung nur auf 300° oder weniger erhitzten, während das Vergleichspräparat von α-Fe_2O_3 auf 550° erhitzt war. Emmett und Love stellten γ-Fe_2O_3 durch Fällung von Ferro-Ferrinitrat mit Ammoniak und Trocknen und Oxydieren des Niederschlages bei 300° her, α-Fe_2O_3 wurde durch Fällung von Ferrinitrat mit Ammoniak und Trocknen bei der gleichen Temperatur von 300° gewonnen. Es ergab sich, daß beide Präparate die Blutprobe liefern, ferner, daß sie die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, den Zerfall des Ozons annähernd gleich stark katalysieren. schließlich, daß sie durch Wasserstoff in der Wärme annähernd gleich rasch reduziert werden. Erhitzen auf 550° setzt die Wirksamkeit der Präparate im allgemeinen herab, ohne daß sich auch in diesem Falle ein Unterschied zwischen α- und γ-Fe_2O_3 bemerkbar machen würde. Bezüglich der Einzelheiten, sowie des Einflusses von Beimengungen von NaOH oder Al_2O_3 auf die Aktivität der Fe_2O_3-Präparate sei auf die Originalarbeit von Emmett und Love verwiesen. Über aktives Fe_2O_3 vgl. auch Hüttig und Garside S. B 254.

Konstitution: Hilpert[521]) vertritt die Ansicht, daß nur solche Eisenverbindungen magnetisch sind, in denen das Ferrioxyd die Rolle einer Säure spielt, wie es z. B. in den Ferriten der Fall ist. Das magnetische Ferrioxyd wird demnach als Ferriferrit angesehen und seine Bildung aus dem Magnetit (Ferroferrit) wie folgt formuliert:

$$[2\,FeO]^+ \cdot [2\,Fe_2O_3]^- + O = [Fe_2O_3]^+ \cdot [2\,Fe_2O_3]^-$$

(Vgl. auch Frebold und Hesemann[964]).)

Baudisch und Welo[923, 963]) erklären die Bildung von ferromagnetischem Eisenoxyd aus Magnetit ohne Änderung der submikroskopischen Kristallstruktur durch die Annahme, daß im Gitter des Magnetits noch Raum für hinzutretende Sauerstoffatome ist. Mit dem Eintritt der Sauerstoffatome bilden sich aber Spannungen aus, die sich darin äußern, daß das Permeabilitätsmaximum verschoben, oder, was gleichbedeutend ist, die Hysteresis der Verbindung geändert wird. Die Spannung überschreitet bei niederen Temperaturen nicht den Stabilitätspunkt und erst durch Erhöhung der Temperatur findet infolge der leichteren Beweglichkeit der Atome eine Umlagerung in die stabile Kristallform des gewöhnlichen Ferrioxydes statt.

Chevallier[1012]) erhielt durch Oxydation von Ferrohydroxyd mittels Wasserstoffsuperoxyd in stark alkalischer Lösung ein magnetisches Ferrioxyd, welches sich von dem beschriebenen dadurch unterscheidet, daß es schwächer magnetisch ist, keine Hysteresis aufweist und bereits bei 100° in 1 Stunde die Hälfte seines Magnetismus verliert. Chevallier sieht das Produkt als eine neue Form des magnetischen Oxydes an, doch scheint es nicht ausgeschlossen, daß hier ein Gemisch von magnetischem und nichtmagnetischem Oxyd vorliegt, ähnlich wie Hilpert[521]) solche Gemische durch Oxydation von Ferro-Ferrihydroxyd erhielt, falls die Komponenten die beiden Eisenformen nicht im Verhältnis 1 Fe^{II} : 2 Fe^{III} enthielten.

Eisen(2,3)-oxyd, Ferroferrioxyd, Fe_3O_4.

Obwohl das Ferroferrioxyd zu den Ferriten gehört, wird es seiner besonderen Bedeutung wegen — als reines Oxyd des Eisens — von diesen gesondert behandelt.

In der Literatur sind Ferroferrioxyde beschrieben, die auf 1 Mol Fe_2O_3 2—6 Mole FeO enthalten sollen. Derartige Verbindungen sollen im Eisenhammerschlag vorhanden sein, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen, beim Glühen von Eisenspat usw. entstehen [4a, 7a, 10a, 174a, 354, 390, 446]). Schon nach der Art der Bildung muß man aber vermuten, daß die jeweils analytisch festgestellte Zusammensetzung nicht einer einheitlichen Verbindung entspricht, vielmehr dürfte es sich meist um Gemenge handeln oder um feste Lösungen von FeO in Fe_3O_4 (vgl. z. B. Hilpert [585]), s. auch S. B 255).

Das einzige sichergestellte Ferroferrioxyd besitzt die Zusammensetzung Fe_3O_4 (vgl. auch System Fe-O_2, Teil A.).

Vorkommen.

Fe_3O_4 findet sich in der Natur als Magneteisen (Magnetit), der vielfach größere oder kleinere Mengen Titan (als $MgTiO_3$ oder $FeTiO_3$) oder Aluminium (als $MgO \cdot Al_2O_3$) beigemengt enthält. Der Magnetit ist ein weitverbreitetes Mineral, das selbständig in Lagern und Stöcken, besonders in kristallinischen Schiefern auftritt und einen sehr häufigen Gemengteil vieler — besonders basischer — Gesteine bildet. (Vgl. Hintze, Handbuch der Mineralogie I, 3, 34.)

Bildung und Darstellung.

Die Existenzgebiete von Fe_3O_4 in den Systemen Fe—O_2, Fe—H_2—O_2 und Fe—C—O_2 werden ausführlich in Teil A besprochen. Die dort zusammengestellten Gleichgewichtsuntersuchungen geben erschöpfend Auskunft darüber, welche Bedingungen einzuhalten sind, um durch Reduktion von Fe_2O_3 mit H_2 oder CO oder durch Oxydation von Fe (FeO) mit H_2O-Dampf oder CO_2 zu reinem Fe_3O_4 zu gelangen; sie geben auch gleichzeitig die Deutung für viele Widersprüche in der älteren Literatur. Aus der großen Zahl von Angaben über die Gewinnung von Fe_3O_4 sollen daher nur einige neuere und solche von besonderem Interesse mitgeteilt werden.

1. Trocknen der S. B 255 beschriebenen hydratischen Niederschläge bei nicht zu hoher Temperatur.

2. Reduktion von Ferrioxyd: Nach Hilpert und Beyer [585]) führt ein bei 30—50° mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoffstrom auf 400° erhitztes Ferrioxyd quantitativ in Fe_3O_4 über (vgl. auch Huggett und Chaudron [1038, 1112])). Abraham und Planiol [925]) erzielten ebenfalls quantitative Bildung von Fe_3O_4 durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd bei einer Temperatur von 500°. Nach Ipatiew [971]) entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff unter etwa 200 Atm. Druck bei 350° aus Lösungen verschiedener Eisensalze unter Umständen ein aus gut entwickelten Oktaëdern bestehender Niederschlag von Fe_3O_4.

3. Oxydation von metallischem Eisen (oder FeO): Man erhitzt metallisches Eisen im Wasserdampf- oder Kohlendioxydstrom auf 1000—1100° (Fedotieff und Petrenko [841]), Donau [415b])) oder schmilzt Eisenpulver mit Alkalichlorat oder Perchlorat (Askenasy [547a])). FeO (Ferrooxalat) geht bei 600° in CO_2-Strom quantitativ in Fe_3O_4 über (Chaudron [799a, 866, 1050]).

In Schmelzflüssen bildet sich das Ferroferrioxyd häufig in mehr oder weniger gut ausgebildeten Kristallen, die dem natürlichen Magnetit gleichen; es handelt sich hier meist um Oxydation von FeO durch beschränkten Luftzutritt. Ebelmen[76]) erhielt Magnetitkristalle z. B. durch Schmelzen von $CaCO_3$ mit Eisensilikat. Liebig und Wöhler[19]) stellten sie durch Schmelzen von Ferrochlorid mit Natriumcarbonat dar, Deville und Caron[103]) durch Glühen mit Ferrifluorid mit Borsäure. Weitere Verfahren vgl. [86, 118, 119, 120, 150, 247].)

Von technischen Verfahren zur Erzeugung des Ferroferrioxydes seien erwähnt: Das als Malerfarbe verwendete Oxyduloxyd wird außer durch Trocknen der Hydrate (S. B 256) durch Reduktion von Ferrioxyd (Eble[876])) oder durch oxydierendes Glühen von Eisenzunder oder Walzsinter erhalten[639]).

Zur Herstellung von Elektroden, wie sie für die Chloralkalielektrolyse usw. Verwendung finden, wird der natürliche Magnetit unter Zuhilfenahme von Flußmitteln zusammengeschmolzen oder man geht von Eisenoxyd (Kiesabbrand) aus und schmilzt diesen im elektrischen Ofen, wobei ein Überschuß an entstandenem FeO durch nachträglichen Zusatz von Fe_2O_3 gebunden wird[501]). Weitere Verfahren vgl. z. B. [547a, 841]), Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen (III. Aufl.), S. 732 u. Askenasy, Technische Elektrochemie, Braunschweig 1916, II, 246.

Über die Herstellung von Fe_3O_4 für aluminotherm. Zwecke vgl. Bredig, Askenasy, Schlumberger[760d]).

Eigenschaften.

Bildungswärme: Die der Gleichung

$$3\,Fe + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + Q$$

entsprechende Bildungswärme Q des Ferroferrioxydes wurde wiederholt bestimmt. Durch direkte Verbrennung von Eisen im Sauerstoff fanden Ruff und Gersten[611, 640]) $Q = 267{,}1 \pm 0{,}2$ kcal., Jermilow[586]) $Q = 274{,}7$ kcal. und Mixter[634]) 264,0 kcal (bei konstanten Volumen), Roth, Doepke, Zeumer[1132]) 265,7 kcal. $\pm$ 0,2% (konst. Vol.). Aus der Verbrennungswärme von natürlichem Magnetit zu Ferrioxyd (s. unten) leitete Mixter $Q = 265{,}7$ kcal. ab. Berthelot[217]) berechnete aus der Lösungswärme des Ferroferrioxydes in verdünnter Salzsäure: $Fe_3O_4 + 8\,HClaq = FeCl_2aq + 2\,FeCl_3aq + 46{,}8$ kcal. den Wert von Q zu 270,8 kcal. Tigerschiöld[859b]) kommt durch thermodynamische Berechnung zu $Q = 271{,}0$ kcal.

Weitere berechnete Werte bei System Fe—O_2, Teil A. Kritik der Zahlen bei Ralston[1135]), S. 72.

Die Oxydationswärme von FeO zu Fe_3O_4 wurde von Le Chatelier[319])

$$FeO + \tfrac{1}{3}\,O \rightarrow \tfrac{1}{3}\,Fe_3O_4 + 25{,}2 \pm 0{,}5 \text{ kcal.}$$

bestimmt; Ruff und Gersten[640]) fanden $28{,}6 \pm 1{,}8$ kcal., Roth, Zeumer[1132]) $24{,}5 \pm 0{,}5$ kcal.

Die Verbrennungswärme von natürlichem Magnetit zu Fe_2O_3 bestimmte Mixter[634]) zu

$$2\,Fe_3O_4 + O = 3\,Fe_2O_3 + 54{,}5 \text{ kcal.}$$ (vgl. auch S. B 260).

Die freie Bildungsenergie des Fe_3O_4 in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wurde von Eastman[807]) aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\,FeO + CO_2$ und den von Lewis und Randall angegebenen

Werten für die freien Energien von CO u. CO_2 berechnet. Es ergaben sich folgende Werte, die auf 0,2—0,3 kcal. genau sind:

Temperatur °C	Freie Energie kcal	Temperatur °C	Freie Energie kcal
600	198,3	900	174,7
700	190,4	1000	167,0
800	182,6		

Weitere Berechnungen der freien Bildungsenergie auf anderer Grundlage sind von Parks und Kelley[966]) durchgeführt worden. Ralston[1135]) (S. 77) gibt eine kritische Übersicht aller Zahlen und findet, daß die „besten Werte" der freien Energie (F) durch die Formel $F = 269{,}2 + 8{,}1425\,T\ln T - 0{,}000341\,T^2 - 136{,}332\,T$ darstellbar sind.

Farbe und Kristallform: Der Magnetit kristallisiert in schwarzen, an den Anschliffflächen braunen[873]) Kristallen des regulären Krystallsystems. Er ist isomorph mit den Mineralien der Spinellgruppe. (Über eine angeblich rhombische Form des Magnetits vgl. Schlaepfer und Niggli[673]).) Nach den röntgenspektrographischen Untersuchungen von Bragg[689]) und Nishikawa[685d]) hat Magnetit im wesentlichen Diamantstruktur, indem $Fe^{II}(Fe_2^{III}O_4)$ einem C-atom entspricht, derart, daß Fe^{II} die Stellen der C-atome besetzt; vgl. die Fig. in Gmelins' Handbuch, VIII. Aufl. Nr. 59, Teil B, S. 46. Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt nach Bragg 8,30 Å, nach Wyckoff und Crittenden[926]) 8,37 ± 0,010 Å, nach Claassen[972]) 8,400 Å; an nordischen Magnetiten fand Holgersson[1076]) 8,400 bis 8,412 Å, an künstlichem Magnetit 8,417 Å. Die Atomabstände betragen $Fe^{II} — O = 1{,}80$ und $Fe^{III} — O = 2{,}08$ Å. Über die Elektronenstruktur des Magnetits vgl. ferner Huggins[842]). Beschreibungen der Röntgeninterferenzen des Magnetits findet man auch bei Hedvall[805]) und Frebold[952, 964]).

Für die ***Dichte*** des natürlichen Magnetits werden Werte zwischen 4.96 und 5,40 angegeben[180a]). Madelung, Fuchs[780a]) fanden an nordamerikanischem Magnetit 5,17, Holgersson[1076]) bestimmte an nordischen Vorkommen d = 5,19. Messungen an künstlich hergestelltem Fe_3O_4 ergaben meist Werte um 5,1—5,25. (Vgl. z. B. Gorgeu[247]), Hilpert, Beyer[585]), Donau[415b]).

Für die *Kompressibilität* (10^{-6} cm²/Megabar) fanden Madelung und Fuchs[780a]) 0,54—0,57; Adams[1033d]) erhielt 0,55, für die Änderung der Kompressibilität mit dem Druck 0,04.

Der Magnetit besitzt nach Chevenard[787]) einen *Längenausdehnungskoeffizienten* von $8 \cdot 10^{-6}$ bei 0°, mit steigender Temperatur nimmt der Koeffizient immer rascher zu und erreicht bei 570° ein scharf definiertes Maximum ($24 \cdot 10^{-6}$). Jenseits dieser Temperatur nimmt er zunächst gleichmäßig ab; bei 695° tritt eine neue plötzliche Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten ein (Forestier, Chaudron[866, 1050]). Das Maximum des Ausdehnungskoeffizienten fällt mit dem Curie-Punkt zusammen, die zweite sprunghafte Änderung mit der Umwandlung im paramagnetischen Zustand (S. B 286).

Die *Härte* des Magnetits beträgt 5,5—6,5; künstliches Material zeigte 6[415b]) und 6—6,5[247]).

Die ***spezifische Wärme*** wurde von Regnault[45]) zu 0,1678 zwischen 24° und 99°, von Kopp[141]) zu 0,156 zwischen 18° und 45° bestimmt.

Bei höherer Temperatur nimmt die spezifische Wärme zunächst zu. Im Punkte der magnetischen Umwandlung (s. S. B 286) vollzieht sich aber nach Messungen von P. Weiss und Mitarbeitern[502, 722b]) ein plötzlicher Abfall der spez. Wärme, wie folgende Zahlen zeigen. Unter A sind Messungsergebnisse (wahre spez. Wärmen) an einem künstlichen Magnetit von „Griesheim Elektron", unter B solche von einem natürlichen piémontesischen Magnetit angeführt:

Temp.	A	B	Temp.	A	B
300°	0,199	—	{ 593,5°	0,300	0,226
400	0,222	—	{ 593,5	0,221	0,226
500	0,255	0,259	625	0,223	0,229
550	0,277	0,281	670	0,226	0,232
{ 585	0,295	0,299			
{ 585	0,295	0,225			

Der Abfall ΔC (spez. Wärme magnetischen Ursprungs) beträgt für A 0,079 bei 593,5°, für B 0,0735 bei 585°. Über die Beziehungen zwischen dem Maximum der spez. Wärme und dem Abfall ΔC zu den magnetischen Konstanten vgl. auch Ashworth[1043]).

Roth und Bertram[1094]) führten in der letzten Zeit Messungen der spezifischen Wärme an einem Magnetit aus Lappland (67,24 Proz. Fe_2O_3, 30,31 Proz. FeO, 1,31 Proz. $FeSiO_3$, 0,15 Proz. $CaSiO_3$, 0,94 Proz. SiO_2) aus, fanden aber kein Maximum der Kurve, sondern einen regelmäßigen Anstieg bis zur Temperatur von 783°. Die beobachteten Werte lassen sich durch die Formel:

$$\bar{c}_{20^\circ}^{t} = 0{,}1487 + 0{,}000\,148\,(t-20) - 0{,}0000000725\,(t-20)^2$$

wiedergeben:

t	Mittl. spez. Wärme beobachtet	berechnet	t	Mittl. spez. Wärme beobachtet	berechnet
96,5	0,1592	0,1596	678	0,2137	0,2147
219	0,1766	0,1753	738	0,2176	0,2176
448	0,1982	0,1987	783	0,2188	0,2194
586	0,2095	0,2093			

Für die mittleren und die wahren Molarwärmen ergaben sich aus diesen Messungen mit Hilfe der obigen Interpolationsformel die Zahlen:

t	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°
Mittlere Molarwärme zwischen 20° u. t°	37,07	40,05	42,72	45,03	47,00	48,67	49,96
Wahre Molarwärme bei t°	39,59	45,12	49,66	53,20	55,73	57,23	57,74

Nach Untersuchungen von Millar[1088]) tritt auch im Gebiete tiefer Temperaturen (—117°) ein scharf ausgeprägtes Maximum in der Kurve der Wärmekapazität auf, das ebenso wie das von Weiss und Mitarbeitern beobachtete Maximum bei höherer Temperatur mit einer Änderung der magnetischen Eigenschaften zusammenhängen dürfte. Die Messungsergebnisse von Millar sind in der folgenden

Tabelle (gekürzt) und in Fig. B 99 wiedergegeben. T ist die absolute Temperatur, C_p die wahre Wärmekapazität pro Mol Fe_3O_4 (= 231,52 g). Das Maximum der Kurve liegt bei 114,15⁰ abs. und einer Molarwärme von 37,1 cal.

T	C_p	T	C_p
60,5	5,495	124,8	18,95
70,5	7,331	127,5	19,16
87,6	10,63	138,9	20,53
89,9*)	11,30	153,1*)	22,4
100,7	13,67	153,7	22,63
107,0	16,09	191,4	26,98
112,0	24,62	222,1	30, 00
114,7	36,27	246,0	31,81
115,9	29,49	261,1	32,68
119,4	21,52	294,9*)	36,3
121,8	19,48	299,7	34,39

In die Tabelle sind auch einzelne vor Millar von Parks und Kelley[966]) bestimmte Zahlen aufgenommen (mit *) bezeichnet). Man sieht, daß bei niedriger Temperatur gute Übereinstimmung mit den Befunden von Millar besteht. Bei Zimmertemperatur ist eine Differenz von etwa 6 Proz. Die Zahlen von Millar sind hier als genauer anzusehen.

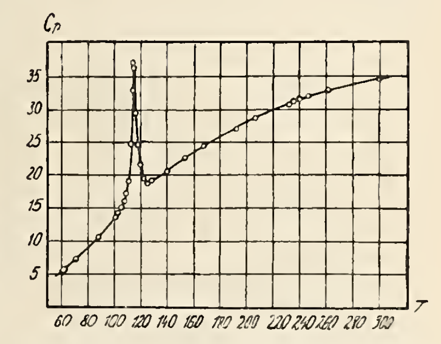


Fig. B 99. Wahre Molekularwärme (C_p) von Fe_3O_4 bei 60—300⁰ nach Millar[1088]).

Die Entropie des Magnetits bei 25⁰ C wurde aus den vorstehenden Messungen von Parks und Kelley[966]) bei 25⁰ zu 35,1, von Millar zu 34,69 ± 0,2 berechnet. Ralston[1135]) (S. 71) hat Entropiewerte bis 800⁰ angegeben.

Der ***Schmelzpunkt*** des künstlich hergestellten Eisenoxyduloxydes liegt nach Kohlmeyer[526, 527]) bei 1527⁰, nach Ruff und Goecke[584]) unter 4 mm Hg-druck bei 1538⁰, nach Ruer, Nakamoto[838]) bei 1550⁰ (das Präparat enthielt 4⁰/₀ FeO); Hostetter und Robèrts[799d]) gaben 1590⁰ an. Nach Greulich[973]) schmilzt der natürliche Magnetit bei 1550⁰. Doelter[400]) und Brun[399]) geben für natürliche Magnetite viel niedrigere Schmelzpunkte an (1210⁰ bzw. 1260⁰). Über thermische Effekte auf der Abkühlungslinie s. Schmelzpunkt von Fe_2O_3 S. B 265.

Brechung und Extinktionskoeffizienten eines natürlichen Magnetits haben Loria und Zakrzewski[556, 612]) bestimmt.

Brechungsindex (n) und Absorptionskoeffizient (k) für Magnetit (L. u. Z.) (1 Å-E = 10^{-8} cm.)

λ (Å-E)	=	4390	4660	5030	5330	5896	6330	6655	7040
n	=	2,46	2,43	2,42	2,41	2,42	2,44	2,45	2,42
k	=	0,69	0,66	0,60	0,57	0,55	0,53	0,50	0,45

Das ***Emissionsvermögen*** des an Luft glühenden Eisens (im wesentlichen Fe_3O_4) für $\lambda = 0,65\ \mu$ zwischen 800⁰ und 1200⁰ beträgt 0,98 bis 0,92, ist also fast „schwarz", so daß Messungen mit dem optischen Pyrometer nur geringfügiger Korrektur bedürfen. Die Gesamtemission beträgt bei 500⁰ 0,85, bei 1200⁰ 0,89,

woraus sich für Strahlungspyrometer Korrekturen von 30° bis 50° ergeben (Burgess, Foote[687]); vgl. auch Kahanowicz[780c]).

Magnetismus.

Die Anziehung des Eisens durch gewisse „Steine", die Magneteisensteine, die bereits den altgriechischen Naturphilosophen gut bekannt war, bildet den Ausgangspunkt der Erforschung des Magnetismus; als „natürliche Magnete" haben die Magnetite in der Entwicklung dieser Wissenschaft eine große Rolle gespielt.*)

Alle natürlichen und künstlichen Oxyde Fe_3O_4 sind stark ferromagnetisch. Die älteren Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften der Magnetite (z B. Greiss[95b]), Abt[346a, 363]), Donau[415a]) sind vorwiegend qualitativer Natur (vgl. auch Graetz: Handb. d. Elektrizität und des Magnetismus, Bd. 4, S. 83). Meist haben diese Forscher sich darauf beschränkt, den „Polarmagnetismus", d. h. die scheinbare (von der zufälligen Form der Proben abhängige) Remanenz zu vergleichen.

Fig. B 100. Permeabilität μ von Magnetiten, Ferriten und γ-Fe_2O_3 nach Herroun und Wilson[1079]).

Wie bei allen ferromagnetischen Stoffen sind Massensuszeptibilität χ und Volumensuszeptibilität $\varkappa$ sowie Permeabilität (μ)**) in verwickelter Weise von der Feldstärke abhängig; sie steigen bis zu einem Maximum und nehmen dann wieder stark ab; daher sind einzelne Werte dieser Größen zur Kennzeichnung ferromagnetischer Stoffe durchaus unzureichend, vielmehr ist ihre Abhängigkeit von $\mathfrak{H}$ oder mindestens ihr Maximalwert erforderlich (vgl. auch Fe_3O_4. aq. S. B 257 und Welo, Baudisch[963])). Dazu kommt noch, daß diese Größen von Verunreinigungen des Materials stark beeinflußt werden und demnach für Mineralien verschiedener Fundorte sehr verschieden sind. Überdies findet man ganz abweichende Werte von χ ($\varkappa$) oder μ, je nachdem man Pulver, aus Pulver gepreßte Stäbe oder kompakte Stücke untersucht (vgl. auch Wilson, Herroun[760b]). Zur Erläuterung dieser Angaben möge die folgende Tabelle von Herroun und Wilson[1079]) sowie die Figur B 100 derselben Autoren dienen (vgl. auch die Figur von Baudisch, Welo[963]) auf S. B 257). Die Bedeutung der Spaltenüberschriften ist: d = Dichte, $\mathfrak{H}$ die Feldstärke in Gauss, bei der die maximale Permeabilität (μ_{max}) erreicht wird; $\varkappa$ und χ = Volumen-

*) Zur Geschichte der natürlichen Magnete vgl. J. S. T. Gehler: Physikalisches Wörterbuch 1790, III, 115; E. Hoppe: Geschichte der Physik (Braunschweig 1926 S. 337.

**) $\mu = 4\pi\varkappa + 1 = \frac{\text{Induktion}}{\text{Feldstärke}} \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}}$.

und Massensuszeptibilität; $\mathfrak{B}_{rem}$ die für $\mathfrak{H} = 0$ im Material verbleibende Induktion (Remanenz) und $\mathfrak{H}_c$ die zur Zurückführung des remanenten Magnetismus auf 0 erforderliche Feldstärke = Koerzitivkraft. A bedeutet Stäbe aus gepreßtem Pulver, B Stäbe aus Magnetitmineral.

Magnetische Eigenschaften von Magnetit und anderen Ferriten [1079]).

	Material	d	$\mathfrak{H}$ für μ_{max}	μ_{max}	$\varkappa$	χ	$\mathfrak{H}_c$	$\mathfrak{B}_{rem}$
A	Fe_3O_4, künstl.	1,73	207	3,50	0,198	0,115	49,2	248
A	Magnetit, T. F.	2,84	103,5	4,39	0,27	0,095	25,9	114
A	„ M.	3,45	103	9,16	0,65	0,188	45	564
A	$MgO. Fe_2O_3$	1,80	233	1,83	0,066	0,037	39	87
A	$CuO. Fe_2O_3$	3,02	155	5,37	0,348	0,115	54	324
B	Magnetit T. F.	4,1	21	19,8	1,5	0,365	10,6	160
B	„ M.	5,12	55	35	2,7	0,527	20,7	1168

In gewissem Gegensatz zu dem sonst so stark bemerkbaren Einfluß der Zusammensetzung scheinen Versuche von Hilpert und Beyer[585]) an künstlichen, durch Reduktion gewonnenen Fe_3O_4-FeO-Gemischen zu stehen, deren Magnetisierbarkeit nach dem ballistischen Verfahren verglichen wurde. Als Maß der Magnetisierungsintensität sind in Figur B 101 die Galvanometerausschläge als Ordinaten, die Zusammensetzung der Präparate als Abzissen dargestellt und es zeigt sich, daß bei Gemischen von 31 % FeO (= Fe_3O_4) bis etwa 50 % FeO die Magnetisierbarkeit nur wenig und erst später stark abfällt. Wie nach abnehmendem FeO-Gehalt die Kurve verläuft, ist nicht bekannt. (Über die Magnetisierung der Gemische von Fe_3O_4 mit Quarz vgl. Sosmann und Hostetter[729]) und Benedicks[669a])).

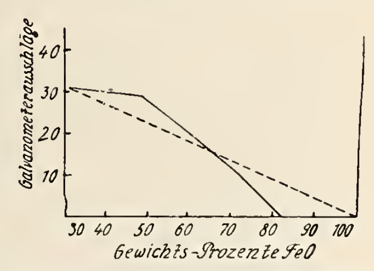


Fig. B 101. Magnetisierbarkeit und FeO-Gehalt. (Hilpert, Beyer[585])).

Die für ferromagnetische Stoffe kennzeichnende vollständige Hysteresisschleife, aus der sich auch Remanenz und Koerzitivkraft ergeben, ist für Fe_3O_4 nur wenig untersucht worden; außer den älteren mehr qualitativen Angaben (s. S. B 284) liegen Messungen von Chevallier[1012]) und Herroun und Wilson[1079]) vor. Der erste fand folgende Zahlen:

$\mathfrak{H} = 0$	60	120	180	195
$\mathfrak{J} = 0$	3	7,7	12,6	13,8 ($\mathfrak{H}$ steigend)
$\mathfrak{J} = 2,3$	6,2	9,9	13,2	13,8 ($\mathfrak{H}$ fallend).

Die Messungen von Herroun und Wilson für Magnetite verschiedenen Ursprungs und künstliches Fe_3O_4 sind in der obigen Tabelle zusammengestellt. Sie zeigen die bereits früher erwähnten großen Einflüsse der Zusammensetzung und der äußeren Form. Über den Einfluß einer Erhitzung auf die Remanenz s. Forestier[1050]). Der Einfuß des Druckes auf die Magnetisierung ist von Wilson[859e]), die Magnetostriktion von Heaps[822b]) untersucht worden.

Von den mechanischen Einflüssen weitgehend frei und daher zur Kennzeichnung ferromagnetischer Stoffe besser geeignet, sind Sättigungsintensität, J_∞, und Curiepunkt (s. unten).

Eine Anzahl von Sättigungswerten J_∞ sind hier zusammengestellt.

Material	J_∞ (in Gauß)/ccm.	Autor
Magnetit v. Brozzo	435	Weiß[327a]
,, v. Tirol	469	,,
,, v. Traversella	482	Quittner[533]
,, , künstl.	476,5	Weiß[574e]
,, ,, (gegossen)	455	Droz[574d]

Für die Abhängigkeit des Sättigungswertes der spezifischen Magnetisierung $\sigma_\infty \left(= \frac{J_\infty}{d}\right)$ von der Temperatur sind von Weiß und Forrer[1134] die folgenden Werte für künstliches polykristallines Fe_3O_4 angegeben:

t^0 C =	—253	—79	+17,2	116,4	216,0	315,5	409,0	497,0
σ_∞ =	98,6	96,9	93,2	88,0	81,1	72,2	61,3	45,7.

(Vgl. hierzu für niedere Temperaturen Weiß und Kamerlingh-Onnes[557]) — Beziehungen von J_∞ zum Curiepunkt siehe Ashworth[1043]; daselbst ältere Literatur.)

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an anderen ferromagnetischen Stoffen geht aus der soeben angeführten Tabelle von Weiß und Forrer[1134] sowie aus Messungen von Huggett und Chaudron[1037] hervor, daß mit steigender Temperatur der Ferromagnetismus des Fe_3O_4 sich zuerst langsam, dann schneller vermindert, um schließlich im Curiepunkt (umkehrbar) in steilem Abfall zu verschwinden. Im Curiepunkt zeigen auch verschiedene andere Eigenschaften auffällige Änderung, z. B. die Ausdehnung, spezifische Wärme, elektrisches Leitvermögen, so daß sich auch aus ihnen die Lage der Umwandlungstemperatur ableiten läßt. Die so gefundenen Temperaturen sind an der betreffenden Stelle angeführt. Von den magnetischen Messungen des Curiepunktes seien die folgenden erwähnt, die zum Teil an natürlichem (M), zum Teil an künstlichem (*) Fe_3O_4 ausgeführt wurden.

Curiepunkt	Autor	Curiepunkt	Autor
537(M)	Curie,[321]	588(M), 510(*)	Ishiwara,[735a]
575(M)	Rinne,[401]	570(M),(*)	Huggett, Chaudron[1011, 1037, 1112, 1152]
525	Wologdine,[532]		
530	Kohlmeyer,[636]	578,3(*)	Weiß, Forrer,[1143]
593,5(M)	Weiß u. a.[722b]	575(M)	Takagi,[641]

Läßt man Fe_3O_4 nach Verlust des Ferromagnetismus im magnetischen Felde abkühlen, so ist seine Magnetisierbarkeit stärker als die des Ausgangsmaterials, wie die Figur B 102 zeigt (Forestier, Chaudron[967, 1050]), Huggett, Chaudron[1011, 1037]); vgl. auch S. B 267.

Oberhalb des Curiepunktes ist Fe_3O_4 paramagnetisch; nach Curie[321] nimmt der Paramagnetismus von 850° bis 1360° entsprechend der Formel $T \cdot \chi \cdot 10^6 = 28000$ ab, also geradlinig für $1/\chi = f(T)$; Takagi[641] fand hierfür eine schwach gekrümmte Kurve ebenfalls ohne Unstetigkeiten, während Weiß und Foex[587, 592] (vgl. auch Kopp[760c]) und Serres[1124])) oberhalb des Curiepunktes besonders zwischen 680° und 710° mehrere sprunghafte Änderungen feststellten. Eine Unregelmäßigkeit bei 695° im Ausdehnungskoeffizienten soll der Weißschen magnetischen Anomalie entsprechen (Forestier, Chaudron[866, 1050])); vgl. auch S. B 281).

Bei den bisher aufgeführten Messungen ist das regulär kristallisierende Fe_3O_4 als magnetisch isotrop betrachtet worden; das gilt jedoch nur im beschränkten Umfange, denn wenn man an orientierten Kristallplatten die Magnetisierbarkeit prüft, so findet sich nur bei kleinen Feldstärken (bis etwa 30 Gauß) und wiederum bei sehr hohen Feldstärken, bei denen bereits Sättigung vorhanden ist, Isotropie, während bei mittleren Feldstärken die verschiedenwertigen Kristallachsen sich ziemlich verschieden verhalten. Derartige Messungen, die recht verwickelte Verhältnisse ergeben haben, sind ausgeführt worden von Weiß[327a]), Quittner[533]). Bavink[432b]), Droz[574d]). Sie bilden die experimentellen Grundlagen einer Reihe von Theorien des Ferromagnetismus, vgl. z. B. Honda, Okubo[703]), Beckenkamp[402]). Eine zusammenfassende Darstellung findet man im Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) Bd. **15**, S. 267 von Gumlich. Einige charakteristische graphische Darstellungen sind ebenfalls wiedergegeben im Int. Crit. Tables, VI, S. 412.

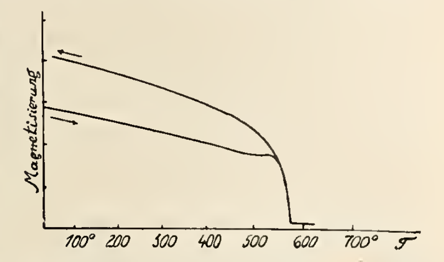


Fig. B 102. Änderung des Magnetisierungskoëffizienten von Fe_3O_4 beim Erhitzen und Wiederabkühlen in einem Magnetfelde nach Forestier und Chaudron.
Wegen der Einheiten der Ordinate vgl. Fig. B 95, S. B 267.

Magnetisierung und Entmagnetisierung beeinflussen die Kristallstruktur von Fe_3O_4 nicht[777e]).

Weitere Angaben über die magnetischen Eigenschaften des Ferroferrioxydes finden sich S. B 292.

Elektrische Leitfähigkeit: Der Magnetit ist ein guter Leiter der Elektrizität.

Bei der Untersuchung erhält man aber je nach der Beschaffenheit und Reinheit des Materials sehr weitgehende Unterschiede im Widerstand. Den kleinsten Widerstand, der den wahren Werten am nächsten kommt, zeigen Stücke von ganz reinem natürlichen Magnetit, die frei von Durchwachsungen, Rissen usw. sind (vgl. auch bei Eisenglanz S. B 268). An derartigen Stücken stellte Bäckström[260, 311]) einen spezifischen Widerstand (ρ) bei 17° von $5{,}95 \cdot 10^{-3}\,\Omega$ fest. Der von Koenigsberger und Schilling[558]) gefundene Wert ($7{,}94 \cdot 10^{-3}\,\Omega$ bei 15°, siehe unten) stimmt damit gut überein. Weniger reine Magnetite ergeben oft um ein Vielfaches höhere Werte (vgl. z. B. Abt[346a]), Wilson, Herroun[877a])). Sehr abweichende Resultate werden auch bei der Untersuchung von künstlichem Fe_3O_4 (z. B. Magnetitelektroden) erhalten (vgl. z. B. Brown[685b]), Koenigsberger[623b])).

Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt der Widerstand des natürlichen Magnetits nach Versuchen von Koenigsberger und Schilling[558]) zunächst ab, durchläuft bei etwa 220° ein Minimum, um bei weiterem Erhitzen wieder anzusteigen:

Temp.:	15°	82°	150°	192°	221°	240°	310°	410°	485°
$\rho \cdot 10^3$:	7,94	5.82	4,68	4,46	4,34	4,35	5,00	7,70	11,2

Bei etwa 530°, also bei der Temperatur, bei welcher auch andere Eigenschaften des Magnetits (Längenausdehnung S. B 281, spezifische Wärme S. B 282, Magnetismus S. B 286) sich sprunghaft ändern, beobachtet man einen Umwandlungspunkt. Bei etwa 820° tritt ein neues Minimum in der Widerstandskurve auf.

Die plötzliche Änderung in der Leitfähigkeit beim Erhitzen auf 500—600° wurde von Veil[767, 788]) auch an künstlichem Fe_3O_4 beobachtet. wie Fig. B 103 zeigt.

Der Vorgang ist nicht reversibel, denn bei der Abkühlung verläuft die Kurve gleichmäßig. Die Leitfähigkeit bleibt größer als vor dem Erhitzen.

Weitere Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes vgl. Koenigsberger, Doelter[559]), Bidwell[727])*), Wilson, Herroun[877a]). Durch Druck wird der Widerstand vermindert[877a]). Über den Einfluß eines Magnetfeldes vgl.[623d])[887a]). Trotzdem der Widerstand mit der Temperatur abnimmt — wie bei Elektrolyten — schließen Koenigsberger und Schilling[558]) aus ihren Versuchen, daß Elektronenleitung vorliegt. Nach Hasslinger (vgl. Doelter[559])) soll das Eisenoxyduloxyd bei hohen Temperaturen elektrolytische Leitfähigkeit zeigen (s. auch Nernst[365])).

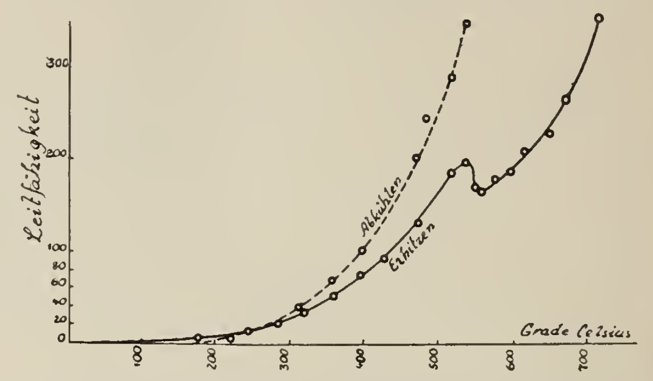


Fig. B 103. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (willkürliche Einheiten) von Magnetit mit der Temperatur nach Veil.

Das Ferroferrioxyd weist nach Borowik[808]) eine ideale *Ventilwirkung* auf, wenn es bei einem Wechselstromlichtbogen als Elektrode verwendet wird. Es wirkt als Anode. Die Ventilwirkung tritt bei Elektrodenentfernungen oberhalb 0,5 mm bei Stromstärken bis 30 Amp. und bei beliebigen Frequenzen auf. Vgl. auch Teil A unter Pyrit.

Die *Thermokraft* des Ferroferrioxydes gegen Kupfer beträgt nach Koenigsberger und Weiss[583]) $+60 \cdot 10^{-6}$ Volt/Grad $\pm$ 15 Proz. Der Strom fließt an der warmen Lötstelle vom Fe_3O_4 zum Cu. Über die Thermokraft gegen Platin vgl. Bidwell[727]), gegen Eisen: Brown und Shuddemagen[685c]). (S. S. B 395.)

Chemisches Verhalten.

Zerfall und Oxydation von Fe_3O_4, d. h. seine Gleichgewichte mit O_2 und den anderen Oxyden sind bereits in Teil A behandelt; es sollen hier nur einige Angaben präparativer Art folgen: Der Magnetit zeigt nach Walden[497]) bei einstündigem Erhitzen auf 1350° keinen meßbaren Druck, nach Simon und Schmidt[914]) beträgt der Zersetzungsdruck bei dieser Temperatur 1 mm Hg.

Beim Erhitzen an der Luft oxydiert sich das Ferro- zu Ferrioxyd. Die Temperatur, bei welcher die Oxydation eintritt, hängt von der Art der Herstellung, der Feinheit des Materials usw. ab. Bei niedriger Temperatur künstlich hergestellte Magnetite oxydieren sich sehr leicht und gehen unter 350° in magnetisches Fe_2O_3 über (vgl. S. B 274). Natürliche Magnetite sind im allgemeinen schwieriger zu oxydieren. Greulich[973]) erhitzte Proben eines natürlichen Magnetits (je 6 g in der Korngröße 0,31—0,22 mm) im Luftstrom bei verschiedenen Temperaturen und erhielt die in Fig. B 104 wiedergegebenen Resultate. Die Oxydation vollzieht sich darnach bei steigenden Temperaturen zwischen 400° und 1200° zunehmend rascher. Während bei 400° in 100 Stunden erst 5,7 Proz. Fe_2O_3 gebildet waren, ist die Oxydation bei 1200° in weniger als 1 Stunde vollständig. Die Oxydationsgeschwindigkeit folgt einem Exponentialgesetz. Bei Temperaturen über 1380° oxydiert sich der Magnetit nicht mehr an der Luft, denn hier geht Ferrioxyd umgekehrt in Magnetit über. Nach Ruer und Nakamoto[838]) liegt

*) Bei Bidwells Messungen (in Luft) erfolgte Oxydation zu Fe_2O_3.

die Grenze der Oxydierbarkeit von Magnetit bei 1370°, nach Honda, Soné[703]) bei 1300°; vgl. dazu auch S. B 265, sowie die Untersuchungen von Herroun, Wilson[1079]), siehe ferner System Fe-O_2 im Teil A. Bei sehr hohen Temperaturen liegt, wie aus Messungen der Magnetisierung geschlossen werden kann (vgl. Greulich[975])) ein Teil des FeO nicht als Fe_3O_4, sondern als freies FeO vor, und zwar beträgt dessen Menge bei 1500° etwa 2 Proz., bei 1550° etwa 3 Proz.

Durch *Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe* wird das Ferroferrioxyd bei höherer Temperatur reduziert; die dabei auftretenden Gleichgewichte sind in Teil A behandelt. Beim Glühen von Fe_3O_4 in einem Strom von Ammoniakgas oder beim Erhitzen mit Kalium oder Natrium bildet sich metallisches Eisen. Mit Al reagiert es ähnlich wie Fe_2O_3, s. S. B 271. Beim Erhitzen mit Platin im Vakuumofen entweicht Sauerstoff und das reduzierte Eisen legiert sich mit dem Platin [688]).

Schwefelwasserstoff oder Schwefel führen Fe_3O_4 bei heller Rotglut in FeS über[455]). (S. bei FeS, Teil A.) Beim Erhitzen im Chlorstrom verhält es sich wie Fe_2O_3 (s. S. B 271).

Das Ferroferrioxyd ist in überschüssiger Salzsäure und in Flußsäure vollständig löslich[78, 403]). Von wenig HCl wird nur FeO herausgelöst (Berzelius,

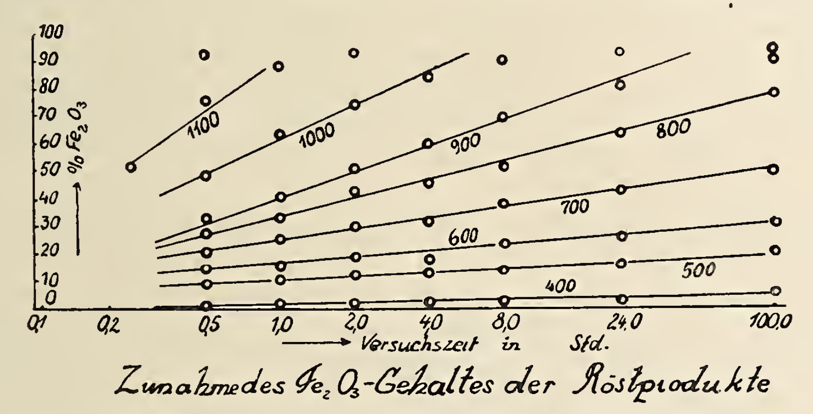


Fig. B 104. Oxydation von Magnetit an der Luft nach Greulich[973]).

Lehrbuch 1828, II, 360), was Gorgeu[247]) bestreitet. In Salpetersäure erfolgt die Auflösung unter Entwicklung von Stickoxyd und Oxydation des Ferroeisens. Über die Löslichkeit in Zuckerlösungen vgl. Stelle[381b]).

Über den Angriff von kohlesäurehaltigem Wasser auf Magnetit s. [196]).

Konstitution: Fe_3O_4 wird ziemlich allgemein — schon wegen der Zugehörigkeit zur Spinellgruppe — als Ferroferrit Fe $(FeO_2)_2$ betrachtet; dies nimmt auch Hilpert[521]) an, der die Meinung vertritt, daß der Ferromagnetismus mit der Funktion des Eisenoxydes als Säure zusammenhängt. (Vgl. auch Deiss, Schikorr[1044])).

Andere Ansichten über die Konstitution des Ferroferrioxydes vgl. [300]).

Verwendung.

Der Magnetit findet als Rohmaterial zur Herstellung von Eisen oder Stahl Anwendung. Das künstlich hergestellte Oxyduloxyd dient als schwarze Malerfarbe. Ferner wird es in gegossener Form wegen seiner guten Leitfähigkeit als Anodenmaterial für die Chloralkalielektrolyse und dgl. angewendet (vgl. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, IV. Aufl., S. 448, 732). Ebenso kann es in Bogenlampen als Ersatz der Kohleelektroden dienen. Über die Anwendung beim Thermitverfahren vgl. S. B 271.

Verbindungen von Fe_2O_3 mit Basen, Ferrite.

Vorkommen: Im Mineralreich spielen Ferrite eine gewisse Rolle, indem sie entweder als selbständige — meist zur Spinellgruppe gehörige — Minerale (Magnetit $FeO \cdot Fe_2O_3$, Franklinit $ZnO \cdot Fe_2O_3$) — auftreten oder mit Aluminaten oder Chromiten isomorphe Mischungen bilden. Auch in einigen Produkten und Nebenprodukten der chemischen Technik sind Ferrite vorhanden.

Übersicht: Wie bereits Chodnew[51]) und Löw[173]) beobachteten, geht frischgefälltes Eisenhydroxyd beim längeren Erwärmen mit sehr konzentrierter Alkalilauge in Lösung. Ferrihydroxyd ist demnach amphoter (vgl. auch S. B 237, 246) und der Lösungsvorgang entspricht der Gleichung

$$Fe(OH)_3 + OH' \rightleftarrows FeO_2' + 2\,H_2O, \text{ oder } 2\,Fe(OH)_3 + 2\,OH' \rightleftarrows Fe_2O_4' + 4\,H_2O.$$

Entsprechend dem sehr schwach sauren Charakter des Ferrihydroxydes sind merkliche Mengen ven Ferritanionen nur in sehr stark alkalischen Lösungen möglich. Die in Wasser löslichen Ferrite (auch als Salze der „Eisenigen Säure“[534]) bezeichnet) — im wesentlichen also die Alkaliferrite — werden daher durch Wasser weitgehend unter Rückbildung von $Fe(OH)_3$ zersetzt, und nur in Gegenwart von viel OH′ können sie unzersetzt gelöst werden. Die in Wasser sehr wenig löslichen Ferrite der Erdalkalien und der Metalle werden durch Wasser nur in fein verteilter Form angegriffen; in kristallisiertem Zustande sind sie gegen Wasser, bisweilen sogar gegen Mineralsäuren, beständig.

Darstellung: Ferrite lassen sich sowohl aus wässerigen Lösungen wie auf trockenem Wege darstellen.

Für die Gewinnung der Alkaliferrite löst man $Fe(OH)_3$ in sehr konzentrierter heißer Alkalihydroxydlösung, aus der beim Abkühlen Ferrit auskristallisiert; zweckmäßiger schmilzt man Eisenoxyd mit Alkalihydroxyd oder Carbonat (ev. unter Zusatz von Chlorid) und laugt die Schmelze mit 30proz. Alkalihydroxydlösung aus (Löw[173]), van Bemmelen und Klobbie[289]); über die Reaktion zwischen Fe_2O_3 und Na_2CO_3 vergleiche [29, 35, 79, 1014, 1015]).

Während man aber auf diesem Wege nur sehr verdünnte Lösungen und daher nur wenig Ferrit erhält (Grube, Gmelin[768])), erzielt man bessere Erfolge, wenn man nach Haber[392]) Lösungen von Na_2FeO_4 (s. Ferrate) durch Kochen zersetzt: $2\,Na_2FeO_4 + H_2O \rightarrow 2\,NaFeO_2 + 3\,O + 2\,NaOH$: die Lösung scheidet dann beim Erkalten reichlich Ferritkristalle ab. Grube und Gmelin[768]) konnten so 0,018-molare Ferritlösungen erzeugen; sie zeigten überdies, daß auch durch metallisches Eisen oder kathodisch Ferrat zu Ferrit reduziert, andererseits eine $NaFeO_2$-Lösung (Teil A. Elektromot. Verh. von Fe) anodisch zu Ferrit oxydiert werden kann; doch scheint das Habersche Verfahren günstiger zu sein, da die elektrolytischen Reaktionen nicht vollständig durchführbar sind. Eine unmittelbare elektrochemische Ferritbildung bei anodischer Polarisation von Eisen in NaOH findet nicht statt (Grube und Gmelin[768]).)

Ferrite der Erdalkalien und der Metalle erhält man, wenn man Fe_2O_3 mit dem basischen Oxyd oder dessen Carbonat gemischt erhitzt; die Reaktion findet nach neueren Untersuchungen (vgl. [527, 1013, 1162])) bereits weit unterhalb der Schmelztemperatur, also im festen Zustande, statt, ergibt dann aber Ferrite in fein verteilter und leicht zersetzlicher Form. Wenn man dagegen bis zum Sintern oder Schmelzen erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur hält, so bilden sich die Ferrite in mehr oder weniger gut ausgebildeten Kristallen, die von über-

schüssigem basischen Oxyd oft durch Behandeln mit verdünnten Säuren zu trennen sind.

Auf nassem Wege erhält man Ferrite der Erdalkalien oder der Metalle, wenn man deren Hydroxydlösungen oder Oxydsuspensionen auf Ferrichloridlösungen einwirken läßt, oder besser, wenn man Ferri-Metallsalzlösungen in äquivalenten Mengen mit Alkalihydroxyd oder -carbonat fällt. In beiden Fällen scheiden sich flockige, meist gelbbraune Ferrite ab, die durch Waschen mit Wasser gereinigt werden (s. List[202]), Hilpert[521]), Forestier[1050]), Hendricks, Albrecht[1051])).

Das wichtigste der Ferrite, Magnetit und sein Hydrat, sind bereits früher behandelt worden (S. B 255 und 279).

Eigenschaften (vergleichende Übersicht): Die Ferrite entsprechen größtenteils der allgemeinen Formel $MeO \cdot Fe_2O_3$ oder $Me(FeO_2)_2$ (worin Me ein zweiwertiges Metall bedeutet). Außerdem existieren auch Salze von der Zusammensetzung $(MeO)_2Fe_2O_3 = Me_2Fe_2O_5$.

Ferrite anderer Zusammensetzung sind mehrfach beschrieben worden, doch ist die chemische Einheitlichkeit der Körper nicht einwandfrei festgestellt.

Nach ihrer *Kristallform* gehören die meisten Ferrite in die Gruppe der Spinelle vom allgemeinen Typus $Me^{II}O \cdot Me^{III}{}_2O_3$. Sie sind mit diesen isomorph und kristallisieren daher im regulären Kristallsystem.

Holgersson[1076]) fand für die Kantenlänge der Elementarwürfel folgende Werte in Å an künstlich hergestellten Ferriten:

$MgFe_2O_4$: 8,342 ± 0,005	$FeFe_2O_4$: 8,417
$MnFe_2O_4$: 8,572 ± 0,006	$CuFe_2O_4$: 8,445 ± 0,002
$ZnFe_2O_4$: 8,403 ± 0,004	$CoFe_2O_4$: 8,359 ± 0,005
$CdFe_2O_4$: 8,731 ± 0,005	

Natürlicher Magnesiaferrit ergab 8,356 ± 0,004. Für Nickelferrit fand Passerini[1095]) 8,34 ± 0,005. Für Kobaltoferrit ($CoFe_2O_4$) liegen auch Bestimmungen von Hendricks, Albrecht[1051]) (8,35 Å) und Natta, Passerini[1122]) (8,36 Å) vor. Posnjak[1162]) fand für $MgFe_2O_4$ 8,36 ± 0,01 Å, für $ZnFe_2O_4$ 8,41 ± 0,01 Å, für $CdFe_2O_4$ 8,67 ± 0,01 Å. Bezüglich des Magnetites ($FeFe_2O_4$) vgl. auch S. B 281. Aus diesen Angaben haben Biltz, Lemke und Meisel[1155]) die Molarräume der Spinelle berechnet.

Während die Alkaliferrite farblos oder hell gefärbt sind, zeigen alle übrigen, besonders im kristallisierten Zustande, dunkle Farben.

Über die Änderung der Wärmeausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur vgl. Forestier[1050]).

Messungen des magnetooptischen Kerreffektes an Ferriten des Ca, Zn, Co, Cu, Fe sind von Loria[612]) und Martin[613, 741]) ausgeführt worden.

Einige Ferrite spielen bei *hüttenmännischen Prozessen* eine wichtige Rolle; Kohlmeyer[561]) bespricht eine Reihe von Erscheinungen bei der Herstellung von Zink, Blei und Kupfer, die sich, ebenso wie manche Vorgänge aus der Eisengewinnung, durch die Bildung entsprechender Ferrite deuten lassen.

Über das *elektrochemische Verhalten* natronalkalischer Natriumferritlösungen haben Grube und Gmelin[768]) Messungen ausgeführt. Sie fanden, daß eine unmittelbare anodische Lösung von Eisen zu Ferrit nicht stattfindet; dagegen läßt sich Ferrat kathodisch zu Ferrit reduzieren, andererseits alkalische $Fe(OH)_2$-Lösung anodisch zu Ferrit oxydieren; das Gleichgewichtspotential des Vorganges $Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (in 40 Proz. NaOH) ist $\varepsilon_h = -0{,}69$ Volt, während unter denselben Verhältnissen für $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $\varepsilon_h = +0{,}55$ Volt gilt. (Vgl. Teil A, Eisen, Elektromotorisches Verhalten.)

Zu den wichtigsten Eigenschaften der Ferrite gehört der bei den meisten zu beobachtende *Ferromagnetismus*, dessen Vorhandensein nach Hilpert[521]) an die Säurefunktion des Eisenoxydes gebunden ist. Zur Theorie des Ferromagnetismus von Ferriten vgl. Swinne[1110]). Die einzelnen Ferrite zeigen bezüglich ihres Ferromagnetismus ziemlich weitgehende Unterschiede. Die meisten aus Lösungen gefällten Ferrite sind in feuchtem Zustande unmagnetisch; sie erhalten den Ferromagnetismus erst nach dem Erhitzen. Die Ferrite von Cu^{II}, Co^{II}, Fe^{II} und Fe^{III} sind dagegen schon unmittelbar nach der Fällung unter der Fällungsflüssigkeit stark magnetisch, falls die Fällung in der Wärme geschah oder die Niederschläge unter heißem Wasser einige Stunden aufbewahrt wurden. Die kalt gefällten Niederschläge sind paramagnetisch (Veil[1121]). Die unmagnetischen Niederschläge sind bemerkenswerterweise meist braun bis rot gefärbt, die magnetischen dagegen meist schwarz.

Forestier und Chaudron[976, 1050]) prüften verschiedene Ferrite nach einer von Chevallier[927]) angegebenen ballistischen Methode auf ihre Magnetisierbarkeit. Für die mittlere spezifische Suszeptibilität *) in einem Magnetfelde von 0—100 Gauß wurden folgende Zahlen gefunden:

$Fe_2O_3 \cdot CuO$	$102 \cdot 10^{-2}$	$Fe_2O_3 \cdot BaO$	$9{,}9 \cdot 10^{-2}$
$Fe_2O_3 \cdot FeO$	$80 \cdot 10^{-2}$	$Fe_2O_3 \cdot SrO$	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$
$Fe_2O_3 \cdot NiO$	$78 \cdot 10^{-2}$	$Fe_2O_3 \cdot PbO$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
$Fe_2O_3 \cdot MgO$	$54 \cdot 10^{-2}$	$Fe_2O_3 \cdot ZnO$	$0{,}16 \cdot 10^{-2}$
$Fe_2O_3 \cdot CaO$	$42{,}5 \cdot 10^{-2}$	Fe_2O_3	$0{,}003 \cdot 10^{-2}$
$Fe_2O_3 \cdot CdO$	$23{,}2 \cdot 10^{-2}$		

Überdies wurde festgestellt, daß die Ferrite von Ca, Cd, Zn zum Unterschied von den übrigen keinen remanenten Magnetismus besitzen. Magnetische Messungen an Magnesium-, Ferro- und Cupriferrit vgl. auch Herroun und Wilson[1079]), S. B 284, 285.

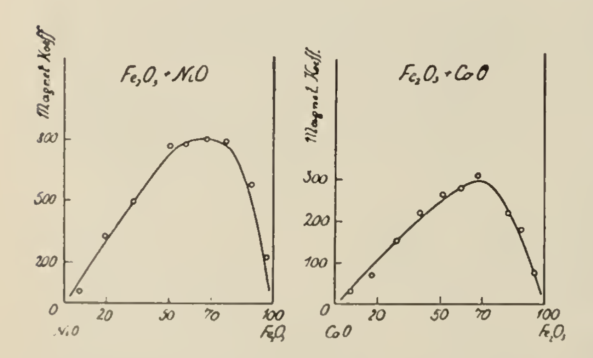


Fig. B 105. Magnetisierbarkeit von Mischungen von Fe_2O_3 mit NiO bzw. CoO nach Veil[1090]).

S. Veil[1090]) untersuchte die magnetische Suszeptibilität von Gemischen von NiO oder CoO mit Fe_2O_3. Äquinormale Lösungen der Metallsulfate wurden in bestimmten Mengenverhältnissen gemischt, bei Zimmertemperatur mit Soda gefällt, getrocknet und hierauf (bei nicht angegebener Temperatur) kalziniert. Der Magnetisierungskoeffizient der Produkte wurde mit der Wage von Curie-Cheneveau bestimmt. Die in Fig. B 105 wiedergegebenen Ergebnisse (Ordinaten in willkürlichen Einheiten) zeigen, daß der Magnetismus der reinen Oxyde schon durch geringfügige Beimengungen der zweiten Komponente sehr rasch erhöht wird. In der Nähe der den Ferriten entsprechenden Zusammensetzung erreicht er ein Maximum, welches im Falle des Nickelferrites etwa 1000 mal höher liegt als der Magnetismus der Komponenten. (S. Nachtr., S. B 395) Über Gemische von CuO und Fe_2O_3 s. Veil[1121]).

Wie alle ferromagnetischen Stoffe verlieren auch die Ferrite bei höherer Temperatur ihren Magnetismus, um ihn beim Abkühlen wieder zu erlangen. Die

*) In der Arbeit [976]) sind die Zahlen mit dem Faktor 10^{-2}, in der Arbeit [1050]) mit 10^{-3} angegeben.

magnetischen Umwandlungstemperaturen (Curie-Punkte) liegen bei den einzelnen Ferriten verschieden hoch, die Zahlenangaben hierüber weisen große Widersprüche auf. Hilpert[521]) gibt folgende Umwandlungstemperaturen an:

Cupriferrit	280°	Bleiferrit	200°
Kobaltoferrit. . . .	280—290°	Calciumferrit . .	160°
Kobaltiferrit	280—290°	Kaliumferrit .	ca. 150°

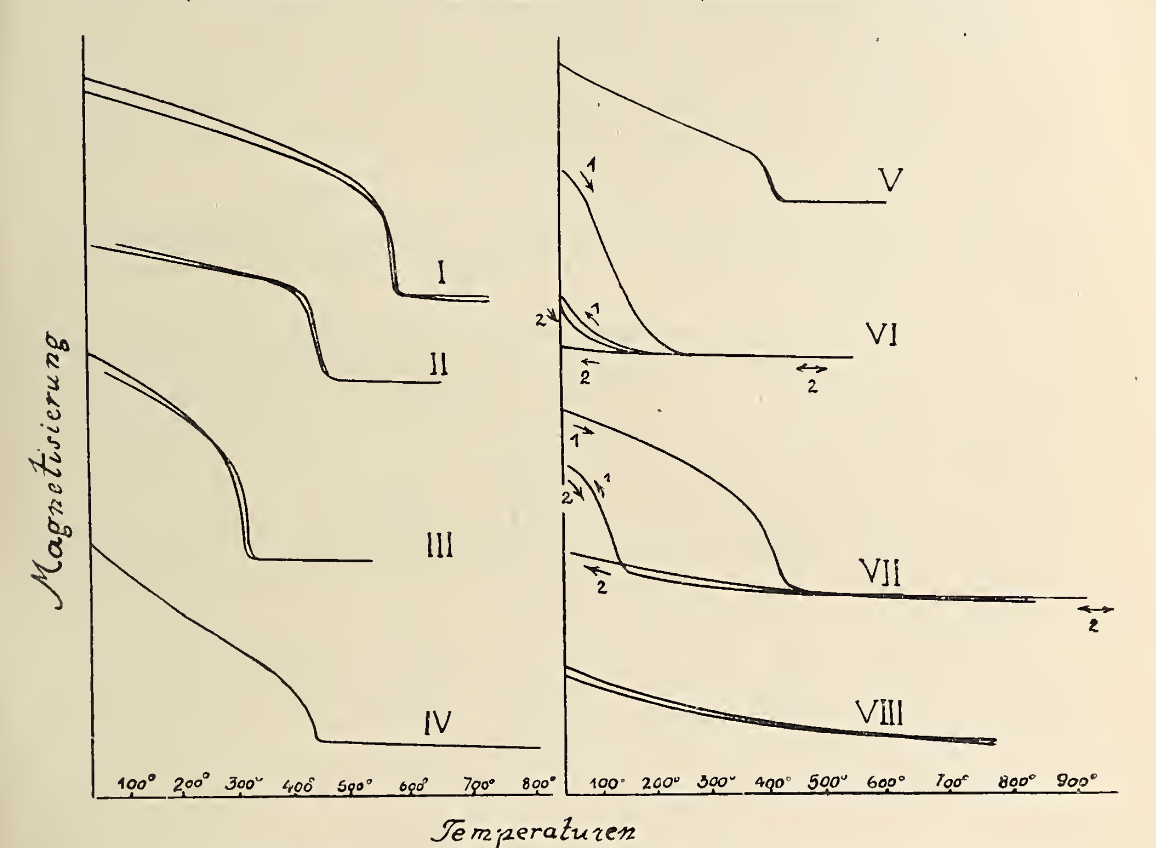


Fig. B 106. Änderung des Magnetismus von Ferriten mit der Temperatur nach Forestier und Chaudron.

I $Fe_2O_3 \cdot NiO$; II $Fe_2O_3 \cdot CuO$; III $Fe_2O_3 \cdot MgO$; IV $Fe_2O_3 \cdot BaO$; V $Fe_2O_3 \cdot PbO$; VI $Fe_2O_3 \cdot CdO$; VII $Fe_2O_3 \cdot CaO$; VIII $Fe_2O_3 \cdot ZnO$.

Die Umwandlungstemperatur des Zinkferrites liegt nach Wologdine[532]) bei etwa 61°, die Umwandlungstemperaturen für den Magnetit (Ferroferrit) sind S. B 286, die für den Ferriferrit S. B 276 angegeben. Eine eingehende Untersuchung über die Änderungen des Magnetismus von durch Fällung hergestellten Ferriten mit der Temperatur haben Forestier und Chaudron[928, 976, 1050]) ausgeführt. (Vgl. Fig. B 106.)

Wie man sieht, weichen die Temperaturen, bei denen der Ferromagnetismus plötzlich abnimmt, von den oben angegebenen Zahlen beträchtlich ab.

Es wurden nämlich folgende Werte des Curiepunktes festgestellt:

$CuO \cdot Fe_2O_3$	455°	$SrO \cdot Fe_2O_3$ . .	480°
$NiO \cdot Fe_2O_3$	590°	$PbO \cdot Fe_2O_3$ . .	335°
$MgO \cdot Fe_2O_3$	315°	$CaO \cdot Fe_2O_3$ . .	ca. 425°
$BaO \cdot Fe_2O_3$	445°	$CdO \cdot Fe_2O_3$ . .	ca. 250°

Ferner ergibt sich folgendes: Bei den Ferriten des Ni, Cu, Mg, Ba und Pb fallen die Erhitzungs- und die Abkühlungskurven nahezu zusammen. Die Vorgänge sind also streng umkehrbar. Ca- und Cd-Ferrit verhalten sich wie die vorhergehenden, wenn man sie nur bis zu ihrem Umwandlungspunkt erhitzt. Geht man aber über diese Temperatur hinaus (Linie 1 auf den Kurven VI und VII), so beobachtet man beim Abkühlen eine Erniedrigung des Curie-Punktes, und wenn man die Substanzen besonders hoch erhitzt (z. B. 15 Minuten lang auf 900°), so werden sie in paramagnetische Stoffe verwandelt (Linie 2 auf den Kurven VI und VII). (Nach Herroun und Wilson[1079]) bleibt das Calciumferrit aber selbst nach längerem Erhitzen auf 1000—1050° ferromagnetisch.) Das Zinkferrit (Kurve VIII) zeigt beim Erwärmen keine Diskontinuität. Selbst nach dem Erhitzen auf 1200° ist der Vorgang vollkommen reversibel.

Kühlt man die Ferrite nach dem Erhitzen in einem Magnetfeld ab, so tritt nach Forestier und Chaudron[967, 1050]) eine Steigerung des Magnetismus ein, ähnlich wie sie auch bei anderen ferromagnetischen Stoffen zu beobachten ist. (Vgl. z. B. S. B 287.)

Serres[1124]) untersuchte an einigen Ferriten die Änderung des Magnetismus mit der Temperatur oberhalb des Curie-Punktes, also im paramagnetischen Gebiet bis zu Temperaturen von 700—750° C. Stellt man die reziproken Werte der Molekular-Suszeptibilität χ_m in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so ergeben sich gegen die Temperaturachse stark konkave Kurven. Zieht man aber von den jeweilig gefundenen χ_m-Werten den Wert des Fe_2O_3 ($\chi_m = 1573 \cdot 10^{-6}$) ab, so tritt eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur, ähnlich wie bei anderen paramagnetischen Stoffen ein. Nur die Kurve des Nickelferrites weist eine leichte Krümmung auf. Der Schnittpunkt der beiden Geraden von Magnesiumferrit liegt bei 475°, von Cupriferrit bei 610°.

Ein Zusammenhang zwischen dem Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit der Ferrite besteht nicht (Hilpert[521])). Über die Herstellung magnetischer Ferrite von geringer elektrischer Leitfähigkeit vgl. Hilpert[560]) sowie S. B 299.

Über Hydrolyse und Zersetzbarkeit durch Säuren vgl. S. B 290 (Übersicht).

Die einzelnen Ferrite.

Von den Ferriten wurden bereits das Ferriferrit (magnetisches Ferrioxyd) und das Ferroferrit (der Magnetit) besprochen. Bezüglich der weiteren Ferrite sei noch folgendes angeführt:

Kaliumferrit, $KFeO_2$, schwach grün gefärbte quadratische Tafeln oder oktaëdrische Kristalle (van Bemmelen, Klobbie[289]).

Natriumferrit, $NaFeO_2$ [173, 289]), Darstellung s. S. B 290, tritt in verschiedenen Formen auf: Eine sehr unbeständige farblos kristallisierende Form wurde von Haber[392]) beobachtet; van Bemmelen und Klobbie[289]) erhielten je nach den Umständen grünliche (wahrscheinlich tetragonale) Säulen oder Stäbchen, grüngelbe bis rote hexagonale Platten oder kleine rhomboëdrische Kristalle (vgl. auch [392]). Die hexagonalen Kristalle besitzen das spezifische Gewicht 4,07. Durch Wasser werden die letztgenannten Formen langsamer zersetzt als das Kaliumferrit[289]). Durch Kohlensäure tritt alsbald Zersetzung ein. Die Umkehrung dieser Reaktion, die Kaustifizierung von Na_2CO_3 durch Fe_2O_3 beim Erhitzen ist von Matsui und Mitarbeitern [1014, 1015]) eingehend untersucht worden, indem sie dynamisch die CO_2-Drucke bestimmten. Es ergab sich, daß in diesem

System bereits bei 850° ein Druck von 1 Atm. herrscht; als Wärmetönung wurden gefunden: $Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = Na_2Fe_2O_4 + CO_2 - 34{,}8$ kcal und $Na_2O + Fe_2O_3 = Na_2Fe_2O_4 + 44{,}82$ kcal. Über das elektrochemische Verhalten der $NaFeO_2$-Lösungen s. oben.

Magnesiumferrit, $Mg(FeO_2)_2$, findet sich in der Natur als Magnesioferrit (Magnoferrit)[109]). Die Verbindung kann nach Swartz und Krauskopf[1081]), sowie Posnjak[1162]) durch Glühen von Fe_2O_3 mit MgO oder $MgCO_3$ leicht dargestellt werden, nach Dufau[341]), sowie Weyl[1096]) vereinigen sich dagegen MgO und Fe_2O_3 selbst bei 1200° nicht. In kristallisierter Form wird $Mg(FeO_2)_2$ durch längeres Glühen von Eisenfeile, Ferrosulfat oder Ferrioxyd mit überschüssigem Magnesiumchlorid (Hofmann und Höschele[674])), ferner durch Erhitzen eines Gemenges von MgO und Fe_2O_3 in einem langsamen Chlorwasserstoffstrom (Deville[116, 118])), schließlich durch Erhitzen von metallischem Eisen mit einer höchst konzentrierten Lösung von Magnesiumchlorid unter einem Druck von 22 Atmosphären erhalten (Hundeshagen[456])). Über die Bildung beim Erhitzen von $CaFe_2O_4$ mit MgO vgl. Weyl[1096]). Über die Herstellung auf nassem Wege nach[202]) vgl. S. B 291 und unten. Über die Bildung von Magnesiumferrit bei der Oxydation von $Fe(OH)_2$ durch Luftsauerstoff in Gegenwart von $Mg(OH)_2$ s. Krause[1070]).

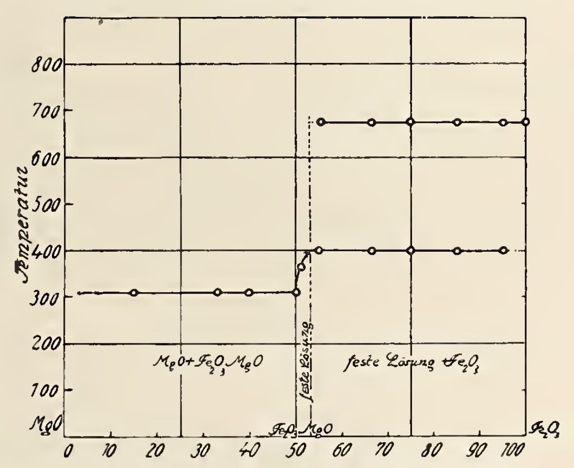


Fig. B 107. System Fe_2O_3—MgO nach Forestier und Chaudron.

Das Magnesiumferrit kristallisiert in schwarzen bis dunkelrotbraunen Oktaëdern, die dem Magnetit in Strich und Glanz gleichen. Röntgenspektrum s. [1041]), sowie S. B 291. Die Dichte ist 4,64—4,65. Posnjak[1162]) fand an durch Glühen von $MgCO_3$ mit Fe_2O_3 hergestelltem Produkt d = 4,481, aus der röntgenographischen Messung berechnet sich 4,518. Brechungsindex $n_{Li} = 2{,}34 \pm 0{,}02$[1162]). Es schmilzt unzersetzt bei etwa 1650—1700° (Forestier, Chaudron[928, 1050])). Bezüglich der magnetischen Eigenschaften vgl. S. B 292ff. sowie Tab. S. B 285 und Fig. B 100. Das kristallisierte Salz wird weder durch Wasser noch durch verdünnte Salzsäure oder heiße Salpetersäure angegriffen. Über die Zersetzung mit Ammonumsalzlösungen vgl. [843]).

Forestier und Chaudron[928, 1050]) untersuchten das System Fe_2O_3—MgO durch thermisch-dilatometrische Analyse und durch Messung der magnetischen Umwandlungspunkte. Mischungen von Fe_2O_3 und MgO wurden hergestellt, indem man Lösungen von Ferrichlorid und Magnesiumchlorid von bekanntem Gehalt mit Natriumcarbonat fällte und den Niederschlag nach dem Waschen mehrere Stunden auf etwa 900° erhitzte. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. B 107 eingetragen. Mit Kreuzen sind die Temperaturen der magnetischen Anomalien und mit Kreisen die Temperaturen der dilatometrischen Anomalien eingezeichnet. Man sieht, daß bei einem Fe_2O_3-Gehalt zwischen 2 und 50 Molprozenten die Umwandlungstemperatur den konstanten Wert von 310° besitzt. In diesem Gebiet ist das $Mg(FeO_2)_2$ frei neben MgO vorhanden. Zwischen 50 und 56 Molprozenten Fe_2O_3 steigt die Umwandlungstemperatur auf 400° (feste Lösung von $Mg(FeO_2)_2$ in Fe_2O_3) und bleibt bei dieser Temperatur bis fast zu reinem Fe_2O_3. In diesem

Gebiet liegt eine feste Lösung von $Mg(FeO_2)_2$ in Fe_2O_3 neben überschüssigem Fe_2O_3 vor, daher sind auch die Umwandlungstemperaturen des Fe_2O_3 (675°, vgl. S. B 263, 267) zu beobachten.

Calciumferrite: Man findet in der Literatur Angaben über Calciumferrite sehr verschiedener Zusammensetzung, doch sind nur die Verbindungen $Ca(FeO_2)_2 = CaO \cdot Fe_2O_3$ und $Ca_2Fe_2O_5 = 2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ einwandfrei sichergestellt (vgl. Campbell[690, 754]), Sosman, Merwin[716, 717]), Andersen[809]), Hansen, Bogue[977])). Über Calciumferrite anderer Zusammensetzung, deren Existenz fraglich ist, vgl. Pelouze[77]), Hilpert, Kohlmeyer[527]), Martin, Fuchs[806,877]).

Die Calciumferrite haben eine praktische Bedeutung als Bestandteile der Hochofenschlacken, des Portlandzementes usw. (vgl. [527, 561, 877, 977])), daher waren sie häufiger als andere Ferrite Gegenstand der Untersuchung.

Das Salz $\mathbf{Ca(FeO_2)_2}$ entsteht aus Ferrisalzlösungen beim Versetzen mit Kalkwasser (List[202]), Vincent[810])) aus gemischten Lösungen von Calcium- und Ferrisalzen beim Fällen mit Natriumcarbonat (Forestier, Chaudron[928])), weiter bildet es sich sehr leicht beim Glühen von Fe_2O_3 mit CaO (Dufau[341]), Hilpert, Kohlmeyer[527]), Campbell[690, 754]), Guillissen[1013]), Swartz, Krauskopf[1081]) oder mit $CaSO_4$ (Hofmann, Mostowitsch[530])) bereits tief unter dem Schmelzpunkt.

Das Salz kristallisiert in langen Nadeln von schwarzer [716]) bzw. dunkelbrauner [527, 1081]) Farbe. Über das spezifische Volumen vgl. [527]). Für den Schmelzpunkt werden folgende Werte angegeben: 1200° (Hilpert und Kohlmeyer[527])), 1250° (Hofmann und Mostowitsch[530])), inkongruent 1216° (Sosman und Merwin[716])). Die Kristalle sind nach [716]) opt.-einachsig negativ mit:

$$\omega_{Li} = 2{,}465 \pm 0{,}005, \qquad \varepsilon_{Li} = 2{,}345 \pm 0{,}005$$
$$\omega_{Na} = 2{,}58 \qquad \varepsilon_{Na} = 2{,}43.$$

Über die magnetischen Eigenschaften s. S. B 292 und [1079]).

Die Gleichgewichte des $CaFe_2O_4$ im System $CaO—Fe_2O_3$ findet man unten.

Das Ferrit ist durch Wasserstoff schwerer reduzierbar als das kristallisierte Ferrioxyd. Die Reduktion beginnt erst bei 380°, während die des Eisenoxydes bei 330° einsetzt[527]). Durch Säuren wird das Calciumferrit nur schwer angegriffen[530, 877, 1081]). Schmilzt man es, so soll es weniger widerstandsfähig und sogar durch Wasser zersetzt werden. Über die Zersetzung des Calciumferrites durch Ammonsalze vgl. [843]).

Ein Doppelsalz von der Formel $2\,Ca(FeO_2)_2 \cdot Ca_2FeCy_6$ wurde von Grube[769]) hergestellt.

Das Salz $\mathbf{Ca_2Fe_2O_5}$ kann durch Fällung einer mit Zucker versetzten Ferrisalzlösung mit Kalkwasser erhalten werden (Vincent[810])). Außerdem scheidet es sich aus Schmelzen von CaO und Fe_2O_3 ab, die mehr als 64 Molprozente CaO enthalten [716]) (vgl. S. B 297 das Zustandsdiagramm).

Schwarze, gelbbraun durchscheinende Kristalle, die unter teilweiser Zersetzung bei 1436° schmelzen; optisch-zweiachsig positiv mit $n_{\alpha} = 2{,}200$, $n_{\beta} = 2{,}220$, $n_{\gamma} = 2{,}290$ für die Li-Linie. Das Salz ist magnetisch. Es wird von 10 proz. Essigsäure langsam, von Oxalsäure und Chlorammonium beim Kochen rasch zersetzt. Das geschmolzene Salz wird noch leichter angegriffen.

Das **System** $\mathbf{CaO—Fe_2O_3}$ wurde in neuerer Zeit von Sosman und Merwin[716, 717]) durch thermische Analyse unter Zuhilfenahme mikroskopischer Prüfung genau untersucht. (Eine ältere Untersuchung, die aber zu unrichtigen Ergeb-

nissen geführt hat, s. Hilpert und Kohlmeyer[527])). Nach dem in Fig. B 108 dargestellten Zustandsdiagramm von Sosman und Merwin besteht zwischen den Schmelzpunktslinien von Fe_2O_3 und von $CaO \cdot Fe_2O_3$ (die aber thermisch nicht ermittelt wurden) ein eutektischer Punkt bei etwa 20 Mol-Proz. CaO und 1203°. Die mit zunehmendem CaO-Gehalt nur sehr wenig ansteigende Schmelzlinie von $CaO \cdot Fe_2O_3$ endet bei etwa 48 Proz. CaO und 1216°, wo sich die Schmelzlinie des 2 $CaO \cdot Fe_2O_3$ anschließt, die sich bis etwa 64 Proz. CaO und 1436° erstreckt, während bei noch höherer Temperatur und höherem CaO-Gehalt aus der Schmelze reines CaO zur Abscheidung kommt. Beide Calciumferrite haben also keinen kongruenten Schmelzpunkt.

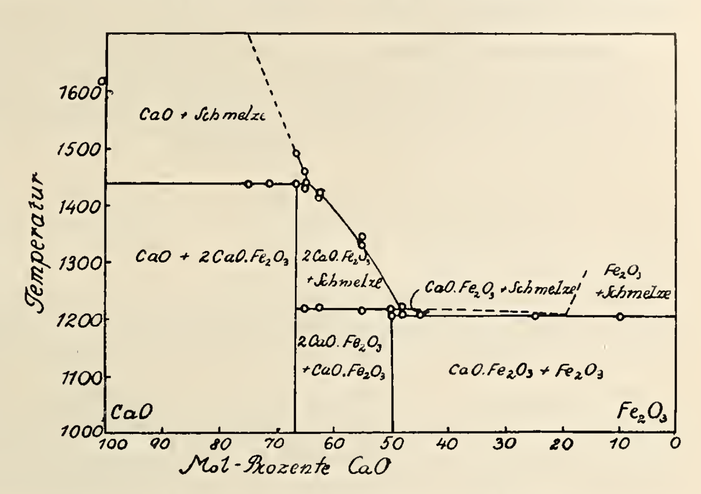


Fig. B 108. System CaO—Fe_2O_3 nach Sosman und Merwin.

Andersen[809]) bestätigt die Ergebnisse von Sosman und Merwin. Eine weitere Untersuchung des Systems CaO—Fe_2O_3 vgl. Hansen, Brownmiller und Bogue[1040]). Über die Schmelzpunkte der Fe_2O_3—CaO-Mischungen s. auch Jacqué[1091]).

Strontiumferrit, $Sr_2Fe_2O_5$, entsteht aus SrS und Fe_2O_3 oder aus $SrSO_4$ und FeS bzw. Fe bei höherer Temperatur (Martin und Fuchs[806])). Über die Bildung auf nassem Wege vgl. Borck[535]). Siehe ferner Dufau[341]). Magnetismus S. B 292.

Bariumferrit, $Ba(FeO_2)_2$, entsteht beim Glühen von BaO oder $BaCO_3$ mit Fe_2O_3 (Guillissen[1013])) oder beim Erhitzen von $BaSO_4$ mit Fe_2O_3 (Mostowitsch[536])) oder mit metallischem Eisen (Martin, Fuchs[806]) auf etwa 900—1000° (vgl. auch [261, 341])). Auf nassem Wege gewinnt man es durch Fällen von Ferrisalzlösung mit Barytwasser (List[202])). Das Salz bildet braunschwarze Kristalle; die magnetischen Eigenschaften sind S. B 292 angegeben. Über die Löslichkeit in Chlorammoniumlösungen vgl. [843]).

Zinkferrit, $Zn(FeO_2)_2$, findet sich in der Natur als Franklinit. Künstlich wird es leicht durch Erhitzen von ZnO oder $ZnCO_3$ mit Fe_2O_3 gewonnen. Die Vereinigung vollzieht sich bei 620—650° (Ebelmen[76]), Reich[121]), Lindt[537]), Guillissen, Richard[1016]), Swartz, Krauskopf[1081]), Posnjak[1162])). Außerdem kann es durch Überleiten der Dämpfe von $FeCl_3$ und $ZnCl_2$ über glühenden Kalk gewonnen werden (Daubrée[87])) oder durch Fällung von $ZnCl_2$ und $FeCl_3$-Lösung mit Lauge (List[202])). Eine weitere Darstellungsmethode vgl. [247]). Es entsteht in der Technik beim Abrösten von eisenhaltiger Zinkblende.

Das Zinkferrit bildet schwarze metallisch-glänzende Oktaëder, künstlich durch Erhitzen eines Gemisches von ZnO und Fe_2O_3 hergestellt, ein gelblichbraunes Pulver (Vgl. z. B. Swartz, Krauskopf[1081])). Kristallgitter s. S. B 291. Die Härte schwankt zwischen 5,5 und 6,5. Die Dichte des natürlich vorkommenden Minerals beträgt 5,07—5,22, die des künstlich dargestellten Salzes 5,12[76]), 5,33[247]), 5,290[1162]); aus der röntgenographischen Messung ergibt

sich d = 5,349 (Posnjak[1162]); Brechungsindex n_{Li} = 2,31 ± 0,02 (Posnjak[1162]). Bezüglich der magnetischen Daten vgl. S. B 292, sowie [760b]. Das Zinkferrit ist ein guter Leiter der Elektrizität. Von verdünnter Salzsäure wird es kaum angegriffen, in konzentrierter Salzsäure löst es sich. Beim Erhitzen mit MgO über 850° bildet sich $Mg(FeO_2)_2$, beim Glühen mit CaO tritt Zersetzung nach der Gleichung $Zn(FeO_2)_2 + CaO \rightleftarrows ZnO + CaO + Fe_2O_3$ ein[1081].

Cadmiumferrit, $Cd(FeO_2)_2$ bildet sich leicht beim Erhitzen eines Gemenges von $CdCO_3$ mit fein verteiltem Fe_2O_3 auf etwa 800°. Dichte (pyknometrisch) = 5,764, (röntgenographisch) = 5,835. Brechungsindex n_{Li} = 2,39 ± 0,02 (Posnjak[1162]) (vgl. ferner S. B 291 ff.).

Manganoferrit, $Mn(FeO_2)_2$, findet sich in der Natur als Jakobsit. Bezüglich der künstlichen Darstellung vgl. List[202], Hilpert[521]. Über das Kristallgitter s. S. B 291.

Bleiferrit, $Pb(FeO_2)_2$, kommt natürlich in schwarzen, wahrscheinlich hexagonalen, schwach magnetischen Kristallen vor. Über die magnetischen Eigenschaften des durch Fällung erhaltenen Salzes vgl S. B 292 (s. auch [202, 521]).

Kohlmeyer[636] untersuchte das System $PbO—Fe_2O_3$ durch thermische Analyse und schloß aus dem Schmelzdiagramm auf die Existenz mehrerer Blei ferrite; da aber in den Schmelzen z. T. weitgehende Reduktion von Fe_2O_3 eintrat sind sichere Angaben über die Verbindungen nicht zu machen.

Silberferrit. Die bei Einwirkung von Silbersalzen auf $FeSO_4$-Lösung entstehenden schwarzen Niederschläge[18, 98] sind als Verbindungen von Fe_2O_3 mit Ag_4O betrachtet worden, doch ist ihre Einheitlichkeit höchst zweifelhaft.

Nickelferrit, $Ni(FeO_2)_2$, kommt als Trevorit in der Natur vor und bildet schwarze, metallglänzende stark magnetische Kristalle vom Spinelltypus. Kantenlänge des Elementarwürfels s. S. B 291. Volumen der Elementarzelle = $580{,}09 \cdot 10^{-24}$ cm³ (Passerini[1095]). Härte = 5. Die Dichte wurde von Passerini[1095] zu 5,268 bestimmt und aus den röntgenographischen Messungen zu 5,37 berechnet. Über die magnetischen Eigenschaften des aus Lösungen hergestellten Salzes vgl. S. B 292, sowie List[202].

Kobaltoferrit, $Co(FeO_2)_2$, ist durch Fällung von $Co^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen mit NaOH als schwarzes Pulver erhalten worden (Hilpert[521], Hendricks, Albrecht[1051]). Über die Bildung beim Glühen von CoO mit Fe_2O_3 vgl. Hedvall[691]. Die Kristallstruktur stimmt mit der von Magnetit überein, nur sind die Gitterdimensionen etwas verschieden (vgl. S. B 291). Dichte = 5,186[1122], aus den röntgenographischen Messungen berechnet 5,31[1051], 5,34[1122]. Bezüglich der magnetischen Eigenschaften s. S. B 292 sowie [125].

Kobaltiferrit, $Co_2O_3 \cdot (Fe_2O_3)_2$, entsteht durch Oxydation von $Co(FeO_2)_2$ mit alkalischem Persulfat[521, 1051] ohne Änderung der Kristallstruktur[1051]. Nach Hilpert[521] ist es ebenso ferromagnetisch wie $Co(FeO_2)_2$, nach Hendricks und Albrecht[1051] dagegen paramagnetisch. Die spez. Massensuszeptibilität wurde von den Letzteren zu $\chi = 45{,}6 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Beim Erhitzen auf ca. 220° geht es unter Sauerstoffabgabe in $Co(FeO_2)_2$ über. In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwicklung.

Ferroferrit s. S. B 279, Ferriferrit entsteht nach Krause[1099] beim Versetzen von durch NH_3 peptisiertem gelben Ferrihydroxyd (s. S. B 237) mit $FeCl_3$-Lösung. (Über das Verhalten dieses Körpers vgl. S. B 253, 270.) Von Anderen wird das magnetische γ-Fe_2O_3 als Ferriferrit angesehen (vgl. S. B 278).

Cuproferrit, $CuFeO_2$, kommt natürlich als Delafossit vor, wurde dargestellt durch Erhitzen von Cu_2O mit Fe_2O_3 auf 1250°, gut kristallisiert und schwach magnetisch (Hilpert[521]))

Cupriferrit, $Cu(FeO_2)_2$, wird auf nassem Wege durch Fällung von Cupri- und Ferrisalzlösung mit Lauge oder durch Einwirkung von Kupferoxyd auf Ferrichloridlösung gewonnen (List[202])); der braun-schwarze Niederschlag wird bei 900° kristallin[521])). Außerdem entsteht es bei 1000° aus CuO oder Cu_2O und Fe_2O_3 (Walden[497]), Hilpert[521])). Kristallform s. S. B 291, magnetische Eigenschaften S. B 292, sowie Tab. von Herroun und Wilson S. B 285 u. Fig. B 100.

Für Absorptionskoeffizient k und Brechungsindex (n) fanden Loria und Zakrzewski[556]):

λ (Å) =	4390	5330	6330	7040
k =	0,69	0,47	0,25	0,16
n =	2,77	2,73	2,67	2,59

Das gefällte Cupriferrit ist schon unter Wasser stark ferromagnetisch; das kristalline Produkt ist noch stärker magnetisch als Magnetit (vgl. S. B 292) und leitet die Elektrizität gut.

Beim Zusammensintern von PbO, CuO und F_2O_3 bei 900 bis 1000° entstehen nach Hilpert[521]) Reaktionsprodukte, die trotz eines hohen Bleigehaltes sehr stark magnetisch sind, wenn man sie nach dem Glühen rasch abschreckt. Kühlt man langsam ab, so verschwindet der Magnetismus. Auch nach dem Erhitzen bis zur Schmelze ist das Produkt unmagnetisch. Das stark magnetische Produkt ist auffallenderweise durch eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit gekennzeichnet. Sein Widerstand ist 10^9 mal größer als der des Eisens (vgl. auch S. B 294).

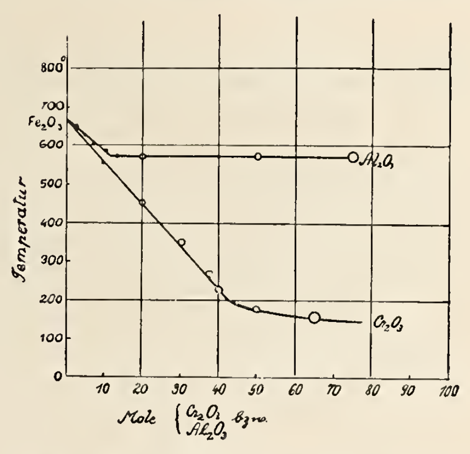


Fig. B 109. Umwandlungstemperaturen in den Systemen Fe_2O_3—Cr_2O_3 und Fe_2O_3—Al_2O_3 nach Forestier, Chaudron.

Mit Cr_2O_3 und Al_2O_3 bildet das Fe_2O_3 keine Verbindungen, sondern feste Lösungen, wenn man die innig vermengten Oxyde durch etwa 2 Stunden auf 900° erhitzt; Forestier und Chaudron[922, 1050]) untersuchten die Änderung der Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser festen Lösungen mit der Temperatur. Während der Ausdehnungskoeffizient des reinen Eisenoxydes ein Maximum bei 675—680° besitzt (s. S. B 263), sinkt die Temperatur dieses Maximums bei Zusatz von Cr_2O_3 kontinuierlich bis etwa 160°, bei Zusatz von Al_2O_3 tritt nur ein Sinken bis etwa 575° ein (vgl. Fig. B 109). Aus diesen Untersuchungen wird geschlossen, daß Cr_2O_3 und Fe_2O_3 miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind, während sich Al_2O_3 nur bis zu höchstens 12 Proz. in dem Fe_2O_3 löst. Wretblad[1167]) bestätigte roentgenographisch die lückenlose Mischbarkeit von Fe_2O_3—Cr_2O_3, fand aber bei Mn_2O_3 (kub.) —Fe_2O_3 nur sehr geringe wechselseitige Löslichkeit.

Über Verbindungen von Fe_2O_3 mit Al_2O_3, CaO und MgO vgl. Hansen, Brownmiller und Bogue[1040, 1041]), sowie Hansen, Bur. Stand. J. Res. 4,55 (1930).

Über die Reaktion zwischen Ti_2O_3 und Fe_2O_3 in der Glühhitze vgl. Halla[1151]).

Eisen(3)-sulfid, Ferrisulfid, Fe_2S_3.

Bildung und Darstellung.

Für die Gewinnung dieser Verbindung kommen drei Wege in Betracht: 1. die pyrogene Darstellung, 2. die Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Ferrihydroxyd, 3. die Einwirkung von Ammoniumsulfid auf gelöste Eisensalze.

1. Nach Gallo[1028]) geht der Pyrit bei dreistündigem Erhitzen im H_2-Strom auf 460° quantitativ in Ferrisulfid über (vgl. auch Teil A). Aus metallischem Eisen und überschüssigem Schwefel glaubte Rammelsberg[134]) Fe_2S_3 erhalten zu haben; doch hatte bereits Berzelius[27]) gezeigt, daß die Darstellung des Ferrisulfides auf diesem Wege nicht möglich ist und die Untersuchungen von Gedel[439]), sowie Allen, Crenshaw und Johnston[614]) bestätigen dies; vgl. auch [562]) sowie Fe_3S_4 und besonders Gleichgewichte Fe-S, Teil A.).

2. Trockener Schwefelwasserstoff wirkt in der Kälte auf trockenes Eisenoxyd nicht ein (Brescius[157])); oberhalb 400° entstehen aus Fe_2O_3 und H_2S nach Sayce[1148]) erhebliche Mengen Fe_2S_3 (vgl. S. B 270). Über die Reaktion zwischen H_2S und feuchtem Ferrihydroxyd bestand lange Zeit keine Klarheit*); z. T. wurde die Ansicht vertreten, daß sich Ferrosulfid und Schwefel als Reaktionsprodukte bilden:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O$$ (vgl. z. B. [99, 614, 615, 1008])).

Zum Teil stimmte man der schon von Berzelius[27]) vertretenen Ansicht zu, daß Ferrisulfid das Reaktionsprodukt sei:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 6\,H_2O$$ (vgl. [157, 158, 168, 220])).

Die Angelegenheit wurde schließlich durch eingehende Untersuchungen von Gedel[439]) und besonders von Mecklenburg und Rodt[730]) dahin entschieden, daß in Abwesenheit von sauer reagierenden Stoffen und in der Kälte quantitativ Ferrisulfid entsteht; Spuren Salzsäure genügen aber, um die Bildung von Ferrosulfid und Schwefel (ev. Eisendisulfid) hervorzurufen (vgl. S. B 301). Zur Gewinnung eines nahezu analysenreinen Ferrisulfides läßt man nach Mecklenburg und Rodt Schwefelwasserstoff auf in Wasser aufgeschlämmtes Ferrihydroxyd unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff einwirken. Die Umsetzung ist in einigen Stunden vollzogen. Das Reaktionsprodukt läßt sich im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bei Zimmertemperatur entwässern und entspricht dann genau der Formel Fe_2S_3. Höhere Temperatur muß beim Entwässern vermieden werden, da sonst Zersetzung in FeS_2 und FeS stattfindet (vgl. S. B 301). Über die Reaktion zwischen $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ und H_2S bei 100° berichten Pearson, Robinson[1046]); sie fanden als Hauptprodukt Fe_2S_3, daneben etwa je 10% FeS und FeS_2.

3. Fügt man Ferrisalzlösung zu überschüssigem farblosen Schwefelammonium, so entsteht, wie schon Berzelius[27]) feststellte, und Gedel[439]), sowie Stokes[475]) bestätigten, Ferrisulfid und nicht, wie man sonst vielfach annahm, ein Gemenge von Ferrosulfid und Schwefel. Der Niederschlag gibt an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel ab, enthält daher keinen freien Schwefel, außerdem setzt er sich mit Zinkhydroxyd zu Ferrihydroxyd und Zinksulfid um, ist also eine Ferriverbindung (vgl. S. B 302). Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ wird durch Schwefelammon ebenfalls in Fe_2S_3 übergeführt (Feigl und Bäcker[1048])). Die Bildung von Ferrisulfid vollzieht sich auch bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniumpolysulfid auf Ferrosalze oder frisches Ferrosulfid: $2\,FeS + S_2'' = Fe_2S_3 + S''$. Gealtertes

*) Diese Reaktion spielt bei der Entschwefelung des Leuchtgases durch Eisenerze eine wichtige Rolle.

Ferrosulfid reagiert sehr langsam (Feigl[1017])). Statt des gelben Schwefelammoniums kann auch Natriumpolysulfid angewendet werden, doch führt ein Überschuß desselben das Ferrisulfid quantitativ in Natriumsulfoferrit über (vgl. S. B 302). Malfatti[457, 503]) nimmt an, daß auch bei der Wechselwirkung mit Schwefelammonium Ammoniumsulfoferrit entstehe, doch wurde dieser Auffassung von Křepelka und Podroužek[929]) widersprochen (vgl. jedoch S. B 303).

Die Bildung von Ferrisulfid vollzieht sich nur dann, wenn die Flüssigkeit während der Reaktion andauernd alkalisch bleibt. Fügt man z. B. das Schwefelammonium in unzureichender Menge zu der infolge Hydrolyse sauer reagierenden Ferrisalzlösung, so bildet sich ein Gemenge von Ferrosulfid und Schwefel, durch deren Vereinigung teilweise Eisendisulfid entstehen kann (Nicolardot[437]), Jellinek, Gordon[867]), Křepelka, Podroužek[929]), Feigl, Bäcker[1048])).

Eigenschaften.

Das feuchte Ferrisulfid stellt einen schwarzen Niederschlag dar, dessen Löslichkeitsprodukt Jellinek und Gordon[867]) auf elektrochemischem Wege zu nähernd $[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]^2 [S'']^3 = 1{,}10^{-88}$ bestimmten. Der Wert des Exponenten ist um etwa 15 Proz. unsicher.

Das Ferrisulfid ist in feuchtem Zustande sehr luftempfindlich und geht, wie schon Berzelius feststellte, an der Luft bald in Ferrihydroxyd und Schwefel über:

$$Fe_2S_3 \cdot aq + 3\,O = Fe_2O_3 \cdot aq + 3\,S.$$

Diese Reaktion, die bei der Regerneration der Gasreinigungsmasse eine wichtige Rolle spielt, vollzieht sich an feuchter Luft viel rascher als an trockener [439]) und wird durch Temperaturerhöhung naturgemäß beschleunigt. Über die Eigenschaften des entstehenden Ferrihydroxydes vgl. S. B 239. Ein kleiner Teil des Schwefels wird auch zu Sulfat oxydiert, dessen Menge mit steigender Temperatur zunimmt [159, 169, 439]).

Das von Mecklenburg und Rodt[730]) hergestellte wasserfreie Ferrisulfid verglimmt an der Luft, wenn es in einem vor dem Evakuieren mit Luft gefüllten Exsikkator getrocknet wurde. Wurde der Exsikkator dagegen zunächst mit Kohlensäure gefüllt und dann evakuiert, so ist das Ferrisulfid sehr beständig und ändert sich an der Luft auch nach wochenlangem Stehen nicht; im geschlossenen Rohr ist es monatelang haltbar.

Beim Kochen mit Wasser setzt sich das Ferrisulfid quantitativ nach der Gleichung

$$Fe_2S_3 + 6\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S$$

um (Stokes[475])).

Wird das feuchte Sulfid bei Luftausschluß oder in H_2S aufbewahrt, so lagert es sich nach Rodt[718]) bei Zimmertemperatur in einer Woche fast vollständig, bei 60° in wenigen Stunden nach der Gleichung $Fe_2S_3 = FeS_2 + FeS$ um (vgl. auch Jordis, Schweizer[562]), Mecklenburg, Rodt[730])). Die Umsetzung wird durch die geringsten Mengen alkalisch reagierender Stoffe, selbst durch Magnesium- oder Calciumcarbonat verhindert. Im alkalischen Medium ist das Ferrisulfid demnach sehr beständig.

In Salzsäure löst sich das Ferrisulfid leicht nach:

$$Fe_2S_3 + 4\,H^{\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + H_2S + S$$ [157, 439, 718, 730]).

Der Schwefel scheidet sich zunächst in einer sehr fein verteilten Form aus, so daß er bei kleinen Mengen leicht übersehen werden kann. Damit ist wohl zu erklären, daß Allen, Crenshaw und Johnston[614]) das aus $Fe(OH)_3$ und H_2S entstehende Produkt als Ferrosulfid ansahen, denn es löste sich nach ihrer Beobachtung in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel.

Durch Zinkhydroxyd, ammoniakalische Zink- oder Cd-Lösung wird das Ferrisulfid nach:

$$Fe_2S_3 + 3\,Zn[Cd](OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,Zn[Cd]S.$$

zersetzt (vgl. Stokes[475]), Křepelka, Podroužek[929])). Ähnlich verhält es sich gegen eine glyzerinhaltige alkalische Bleilösung; nur wird das Ferrihydroxyd hier durch das Glyzerin in Lösung gehalten (Malfatti[503])).

Mit neutralen oder sauren Metallsalzlösungen geht das Eisen des Ferrisulfides — abweichend von den vorgenannten Reaktionen — zum Teil oder ganz in der Ferroform in Lösung. So enthält die mit einer stark schwefelsauren Cadmiumsulfatlösung erhaltene Flüssigkeit nur ein Drittel des Eisens als Ferriion, zwei Drittel aber als Ferroion (Moldenhauer, Mischke[978])). Mit konzentrierter Mercurichloridlösung in saurer oder neutraler Flüssigkeit wird nach Feigl[1017, 1048]) sogar das ganze Eisen als Ferrosalz in Lösung gebracht:

$$Fe_2S_3 + 2\,HgCl_2 = 2\,HgS + S + 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'.$$

Feigl folgert hieraus, daß das Ferrisulfid in zwei valenzisomeren Formen aufzutreten vermag, nämlich als $Fe_2^{III}S_3$, und als $FeS \cdot FeS_2$ oder $2\,Fe^{II}S \cdot S$.

Über die Reaktion des Ferrisulfides mit Arsenit vgl. [504]).

Ferrioxysulfid, $Fe_2O_3 \cdot 3\,Fe_2S_3$, wurde von Rammelsberg[134]) aus Fe_2O_3 und H_2S bei schwacher Rotglut erhalten; es dürfte sich um ein Zufallsprodukt handeln.

Sulfoferrite.

Kalium- und Natriumsulfoferrit, $KFeS_2$ bzw. $NaFeS_2 \cdot 2\,H_2O$, wurden in kristallisiertem Zustande von Preis[170]) und Schneider[171]) durch Schmelzen von

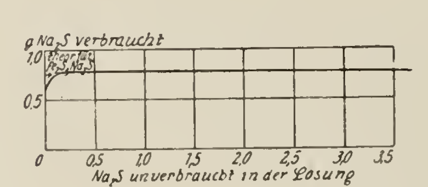


Fig. B 110. Einwirkung von Na_2S auf $FeCl_3$ in wäßriger Lösung nach Mecklenburg, Rodt[730]).

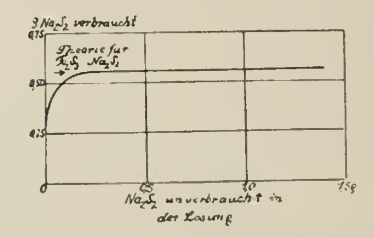


Fig. B 111. Einwirkung von Na_2S_2 auf $FeSO_4$ in wäßriger Lösung nach Mecklenburg, Rodt[730]).

Eisenpulver mit Alkalicarbonat und Schwefel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser dargestellt. Das Kaliumsalz entsteht auch beim Erhitzen von Eisenoxyd mit Rhodankalium über 400° (Milbauer[424])). Es tritt bei der Herstellung des gelben Blutlaugensalzes (nach dem älteren Schmelzverfahren) auf. Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von metallischem Eisen mit Natriumthiosulfat (Faktor[441])).

Nach Versuchen von Mecklenburg und Rodt[730]) werden die Salze auch bei der Einwirkung von Alkalimonosulfid auf Ferrisalzlösung oder von Alkalipolysulfid auf Ferrosalzlösung gebildet, denn als dieselben Mengen Eisensalz mit steigenden Mengen Na_2S oder Na_2S_2 versetzt wurden, zeigte sich — wie die Figuren B 110, 111 erkennen lassen, daß die vom Niederschlag aufgenommenen Sulfidmengen zuerst ansteigen, bis der für $Na_2Fe_2S_4$ geforderte Wert erreicht ist und dann konstant bleiben.

Weitere Darstellungsmethoden der Alkalisulfoferrite werden von Malfatti[503, 538]) und von Thugutt[202]) angegeben.

Das **Kaliumsulfoferrit** bildet lange biegsame, lebhaft glänzende Kristallnadeln von purpurbrauner Farbe, die vollkommen luftbeständig sind. Die Dichte beträgt 2,563. Das **Natriumsulfoferrit** kristallisiert ebenfalls in Nadeln von violettbrauner (nach Faktor dunkelgrüner) Farbe. Es zersetzt sich aber an der Luft allmählich unter Verlust des Kristallgefüges.

An der Luft erhitzt verglimmen die Salze unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; bei Erhitzen in H_2 geht $K_2Fe_2S_4$ in schwarzes $K_2Fe_2S_3$ über. In Wasser sind sie unlöslich, durch Säuren werden sie unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die beiden Salze unterscheiden sich voneinander durch ihr Verhalten gegen verschiedene Metallsalzlösungen. Nach Schneider[171]) (vgl. auch [424])) setzt sich das Kaliumsalz mit Silbernitrat zu $AgFeS_2$ um, das Natriumsalz bildet dagegen eine Verbindung Ag_4FeS_4:

$$2\,NaFeS_2 + 4\,AgNO_3 = Ag_4FeS_4 + 2\,NaNO_3 + Fe(NO_3)_2.$$

Durch Cadmiumchlorid wird das Kaliumsulfoferrit selbst beim Kochen nicht angegriffen, das Natriumsalz liefert dagegen Cd_2FeS_4. Antimonchlorid gibt mit dem Natriumsalz sofort einen orangegefärbten Niederschlag, das Kaliumsalz wird sehr langsam angegriffen (Thugutt[292])).

Ammoniumsulfoferrit, NH_4FeS_2: Der aus Ferrisalzlösungen durch überschüssiges Ammoniak und Schwefelammonium gefällte Niederschlag entspricht nach Malfatti[503, 538]) annähernd der Formel NH_4FeS_2, wenn die Flüssigkeit mindestens 0,5 Proz. NH_3 enthält. Ähnliche Produkte entstehen aus einer tartrathaltigen $FeCl_3$-Lösung auf Zusatz von Schwefelammon (Feigl, Bäcker[1048])). Das Ammoniak wird aus der Verbindung leicht abgespalten und es hinterbleibt Fe_2S_3.

Magnesiumhydrat-sulfoferrit, $Mg(OH)_2 \cdot Fe_2S_3 \cdot 2\,H_2O$, schwarzes amorphes Pulver (Thugutt[292])), vgl. auch Malfatti[538]).

Calciumsulfoferrit, $Ca(FeS_2)_2$ und **Bariumsulfoferrit, $Ba(FeS_2)_2$,** entstehen nach Malfatti[538]) beim Eintragen von $FeCl_3$-Lösungen in überschüssige Calcium- oder Bariumsulfidlösung. Die Bariumverbindung wurde von Feigl und Bäcker[1048]) auch durch Einwirkung von BaS auf frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ erhalten. Schwarze Niederschläge, die in gepreßtem Zustande ziemlich luftbeständig sind[538]). Durch Wasser wird das Bariumsalz in BaS und Fe_2S_3 zersetzt. Mit $HgCl_2$ reagiert es wie Fe_2S_3, also unter Bildung von HgS und $FeCl_2$[1048]).

Silbersulfoferrite, $AgFeS_2$ bzw. Ag_4FeS_4, vgl. oben. Meyer und Bratke[878]) versuchten vergeblich das Silberferrisulfid durch Zusammenschmelzen von Silber und Eisen mit überschüssigem Schwefel darzustellen.

Cuprosulfoferrit, Cu^IFeS_2: Der natürlich vorkommende Kupferkies (Chalkopyrit) ist nach H. Rose[5a]), Knop[122a]), v. Groth[357b]), Rinne[719]) und anderen als Cuprosulfoferrit anzusehen, doch fassen ihn einzelne Autoren auch als $Cu^{II}S \cdot Fe^{II}S$ auf [184, 393, 844a]).

Der Kupferkies kann künstlich dargestellt werden, und zwar auf trockenem Wege durch Einwirkung von H_2S auf ein erhitztes Gemenge von $2\,CuO + Fe_2O_3$, auf nassem Wege durch längeres Erhitzen von $CuCO_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ mit H_2S-Wasser im geschlossenen Rohr (Doelter[241a])).

Der Kupferkies kristallisiert in messinggelben, oft bunt angelaufenen tetragonalen, pseudokubischen Kristallen mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}98525$. Das Elementarparallelepiped enthält zwei Moleküle und besitzt die Abmessungen $a = 5{,}270$, $c = 5{,}194$ Å (R. Groß und N. Groß[844a]), vgl. auch Rinne[719])). Die Dichte ist 4,12—4,17, (nach Madelung und Fuchs[780a]) 4,180), die Kompressibilität ist $1{,}28 \cdot 10^{-6}$ cm²/Megabar [780a]), die spezifische Wärme beträgt 0,1271—0,1291 [234, 248, 279]). Guter Leiter der Elektrizität [342, 588])).

In Salzsäure geht fast nur das Eisen als $FeCl_3$ in Lösung, in Salpetersäure, Königswasser, Bromsalzsäure usw. ist der Kupferkies, — eventuell unter Schwefelabscheidung — leicht löslich.

Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Handbücher der Mineralogie verwiesen, z. B. auf Niggli, Mineralogie II, S. 190, Hintze, Handb. d. Mineralogie I, 1, 919; Doelter, Mineralchemie IV/1, S. 140.

Ein Cuproferrisulfid von wechselnder Zusammensetzung ($5\,Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ bis $3\,Cu_2S \cdot Fe_2S_3$) stellt der natürlich vorkommende Buntkupferkies (Bornit) dar. Er kristallisiert hexakisoktaedrisch, ist auf frischen Bruchflächen kupferrot gefärbt, läuft aber an der Luft bunt an. Die Dichte ist 4,9—5,2, Härte 3; die spezifische Wärme beträgt 0,1177 [316a]). Der Bornit ist ein guter Leiter der Elektrizität[342]). In konzentrierter Salzsäure, Salpetersäure usw. ist er unter Schwefelabscheidung löslich.

Weitere Angaben vgl. u. a. Niggli, Mineralogie II, 115; Hintze, Handb. d. Mineralogie I, 1, 903; Doelter, Mineralchemie IV/1, S. 152.

Kaliumkupfersulfoferrit, $K_2Cu_3^IFeS_4$, und Natriumkupfersulfoferrit $Na_2Cu_3^IFeS_4$, wurden von Schneider[171]) durch Zusammenschmelzen von Kupferpulver, Eisenpulver, Alkalicarbonat und Schwefel in Form metallglänzender, nicht ganz luftbeständiger Kristalle erhalten, die von konz. HCl zersetzt werden.

Ferroferrisulfid, Fe_3S_4: Nach Sidot[160]) sollen sich stark polarmagnetische Kriställchen von der Zusammensetzung Fe_3S_4 bilden, wenn man Fe_3O_4 zuerst langsam, dann stark in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre erhitzt. Bucca[330]) will magnetische Blättchen von der Zusammensetzung Fe_4S_5 in Schwefelöfen beobachtet haben. Ebenso sollen sich Ferroferrisulfide beim allmählichen Erhitzen von FeS_2 bei Luftabschluß auf Rotglut bilden (vgl. z. B. [27, 301])).

Allen, Crenshaw und Johnston[614]) wiesen aber nach, daß beim Erhitzen von Pyrit je nach der Temperatur und dem Schwefeldruck Produkte verschiedener Zusammensetzung entstehen, die nach ihren Eigenschaften als feste Lösungen von Schwefel und Ferrosulfid bzw. von FeS_2 und FeS zu betrachten sind. Zu dem gleichen Ergebnis kommen de Jong und Willems[1018]) auf Grund der röntgenographischen Untersuchung des Zersetzungsvorganges von Pyrit. Fontana[1019]) zeigte ebenfalls auf röntgenographischem Wege, daß das durch Erhitzen von Fe_3O_4 im Schwefelwasserstoffstrom bei 1000° erhaltene kristalline Pulver von der Zusammensetzung Fe_3S_4 eine feste Lösung von S in FeS darstellt, denn das Röntgenspektrum ist vollkommen identisch mit dem von FeS.

Das in der Natur vorkommende Mineral Pyrrhotin (Magnetkies) von der allgemeinen Zusammensetzung Fe_nS_{n+1}, das man früher und auch in neuerer Zeit vielfach als Ferrosulfoferrit $m\,FeS \cdot Fe_2S_3$ angesehen hat (vgl. [3, 42, 692])), ist nach Allen, Crenshaw und Johnston ebenfalls als feste Lösung von Schwefel in FeS aufzufassen (vgl. auch [755, 789, 930])). Vgl. hierzu System Fe—S, Teil A.

Eisenselenide.

Ferriselenid, Fe_2Se_3, entsteht nach Fonzès-Diacon[377]) beim Überleiten von Selenwasserstoff über rotglühendes Eisenoxyd in Form eines graublauen kristallinischen Pulvers. (Vgl. System Fe—Se, Teil A.)

Auf nassem Wege, nämlich durch Einleiten von Selenwasserstoff in wäßrige oder alkoholische Lösungen von Ferrisalzen entsteht kein Ferriselenid, vielmehr wird das Ferrisalz zunächst reduziert, worauf Ferroselenid ausfällt (Reeb[172]), Moser, Atynski[879])).

Kaliumferriselenid, $KFeSe_2$, wurde von Meyer und Bratke[878]) durch vierstündiges Erhitzen eines Gemenges von Eisenpulver, Kaliumcarbonat und Selen

auf 1250° in Form von dunklen, nadelförmigen Kristallen erhalten. Das Salz ist ziemlich luftbeständig und in Wasser wenig löslich; durch Salzsäure wird es unter Entwicklung von Selenwasserstoff unvollständig zersetzt. Durch konzentrierte Salpetersäure oder Königswasser erfolgt sofortige Zersetzung ohne Entwicklung von Selenwasserstoff.

Silberferriselenid von analoger Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden.

Ferroferriselenid, $Fe^{II}(FeSe_2)_2$, entsteht nach Meyer und Bratke[878]) beim Erhitzen einer Mischung von Eisenpulver, Selen und Cyankalium auf 800 bis 1300° in Form von kleinen beständigen Kristallen. Ähnliche Produkte bilden sich beim Überleiten von Selenwasserstoff über wasserfreies Ferrichlorid oder Eisenoxyduloxyd bei heller Rotglut bis Weißglut. Je nach der Reaktionstemperatur haben diese Produkte die Zusammensetzung Fe_3Se_4 oder Fe_7Se_8[377]).

Eisendiselenid, $FeSe_2$, entsteht nach Fonzès-Diacon[377]) durch Einwirkung von mit Stickstoff verdünntem Selenwasserstoff auf Ferrichlorid unterhalb der Rotglut. De Jong und Willems[1045]) versuchten vergeblich, das $FeSe_2$ durch Zusammenschmelzen von FeSe mit überschüssigem Selen oder durch Einwirkung von H_2Se auf FeSe bei höherer Temperatur darzustellen. (Vgl. System Fe—Se, Teil A.)

Die Eisenselenide werden durch konzentrierte Salzsäure um so schwieriger angegriffen, je mehr Selen sie enthalten. Rauchende Salpetersäure oxydiert zu Seleniten. Im Wasserstoffstrom erhitzt gehen alle in FeSe und schließlich in metallisches Eisen über. Im Sauerstoffstrom bildet sich SeO_2 und es hinterbleibt Fe_2O_3. Vgl. auch Eisen-Selen, Teil A.

Ferritellurid ist nicht bekannt; über das System Fe-Te vgl. Teil A.

Ferrihypochlorit scheint nicht zu existieren. Grouvelle und Balard[189]) versuchten vergeblich das Salz durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Ferrihydroxyd darzustellen.

Ferrichlorat, $Fe(ClO_3)_3$, ist nur in Lösung bekannt. Für die Bildungswärme berechnete Thomsen[176a, 183]) aus der Wärmetönung der Umsetzung zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ und $Ba(ClO_3)_2$ den Wert $Fe(OH)_3 + 3\,HClO_3\,aq = Fe(ClO_3)_3 \cdot aq +$ 16,2 kcal. Ein basisches Ferrichlorat entsteht bei der Einwirkung von Bariumchlorat auf Eisensulfat als brauner Niederschlag (Wächter[52])).

Ferriperchlorat-6-Hydrat, $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, wurde von Weinland und Ensgraber[629]) aus Ferrihydroxyd und Überchlorsäure ($Fe : ClO_4H = 1:5$) und Eindunsten der Lösung dargestellt. Schwach rosa gefärbte, sehr hygroskopische Kristalle. Nach Weinland und Loebich[950]) entsteht unter ähnlichen Bedingungen mitunter ein wasserreicheres Hydrat mit wahrscheinlich 9 Molen Wasser.

Weinland erteilt nach der Farbe dem Perchlorat-hexahydrat die Formel $[Fe(OH_2)_6](ClO_4)_3$ (vgl. S. B 135); auch in den mit Perchlorsäure angesäuerten, farblosen, bzw. schwach violett gefärbten Ferriperchloratlösungen dürfte das einfache $Fe^{\cdots}$-Ion bzw. dessen Hydrat $[Fe(OH_2)_6]^{\cdots}$ zugegen sein. In den neutralen Ferriperchlorat- (und -Chlorat-)Lösungen liegen jedoch nach den Absorptionsmessungen von Hardtmann[815]) im Ultraviolett komplexe perchlorathaltige Ferrikationen vor. Die Absorptionskurven (Fig. B 43, S. B 140) zeigen nämlich eine weitgehende Ähnlichkeit mit jenen der Ferrihalogenide. Da das Beersche Gesetz keine Gültigkeit hat, müssen sich in den konzentrierteren Lösungen ähnliche Gleichgewichte einstellen wie in den Ferrichloridlösungen. In verdünnten Lösungen kommen die Gleichgewichte der Hydrolyse hinzu. Additionsverbindungen s. S. B 393ff.

Natrium-Ferriperchlorat, $[Fe(ClO_4)_4]Na \cdot 6\,H_2O$ kristallisiert aus Lösungen der Komponenten. Große, dickplattige, schwach rosa, sehr hygroskopische Kristalle, die sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren lassen (Weinland, Ensgraber[629])).

Ferribromat ist in den rotgelben Lösungen von Ferrihydroxyd in wäßriger Bromsäure enthalten. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt braunes basisches Salz (Rammelsberg[47]).

Das normale **Ferrijodat** ist unbekannt. Das basische Salz $Fe_2O_3 \cdot 2\, J_2O_5 + 8\, H_2O$ soll durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Alkalijodat entstehen. Gelbweißer Niederschlag, in Salpetersäure schwer löslich. Beim Glühen zersetzt er sich in Jod, Sauerstoff und Eisenoxyd (Berzelius[8]), Rammelsberg[32])).

Ein weiteres basisches Salz, $3\, Fe_2O_3 \cdot 5\, J_2O_5 + 15\, H_2O$, soll sich aus gemischten Lösungen von Ferrosulfat und Kaliumjodat bei längerem Stehen bilden[32]). Die chemische Einheitlichkeit dieser basischen Salze ist fraglich.

Basisches **Ferriperjodat**, $2\, Fe_2O_3 \cdot J_2O_7 + 21\, H_2O$, soll aus Ferrisalzlösungen auf Zusatz von Kaliumperjodat als braungelber Niederschlag ausfallen (Rammelsberg[163]), vgl. auch [30])). — Über $FeHJ_2O_9$ und $Fe(JO_4)_3$(?) vgl. [270e]).

Ferrisulfit ist in festem Zustande unbekannt. Löst man $Fe(OH)_3$ in schwefliger Säure oder versetzt man eine Ferrisalzlösung mit dieser oder einem Alkalisulfit, so entsteht eine dunkelrote Lösung, die sich nach einiger Zeit entfärbt. Man nimmt meist an, daß in der dunkelroten Flüssigkeit das Ferrisulfit in undissoziiertem Zustande vorhanden sei. Nach Meyer[770]) ist es aber eben mit Rücksicht auf die Färbung der Flüssigkeit wahrscheinlich, daß es sich hier um eine ferrischweflige Säure, $H_3[Fe(SO_3)_3]$, oder um das Ferrisalz dieser Säure, $Fe[Fe(SO_3)_3]$, handelt. Während der Entfärbung der Lösung wird das Ferrieisen zu Ferroeisen reduziert und die schweflige Säure zu Dithionsäure oxydiert.

$$Fe[Fe(SO_3)_3] = FeS_2O_6 + FeSO_3.$$

Näheres über diese Reaktion vgl. dieses Handbuch, Band IV/1, 1. Hälfte, S. 386.

Basische Ferrisulfite: Koene[57]), sowie Seubert und Elten[302]) beschreiben folgende basische Salze, die sie in Form gelber amorpher Niederschläge aus Ferrisulfitlösungen erhielten:

$2\, Fe(OH)_3 \cdot Fe_2(SO)_3$	$= 2\, Fe_2O_3 \cdot 3\, SO_2 \cdot 3\, H_2O$ [57])
$Fe(OH)_3 \cdot FeSO_3 \cdot OH + 4\, H_2O$	$= Fe_2O_3 \cdot SO_2 \cdot 6\, H_2O$ [57])
$6\, Fe(OH)_3 \cdot Fe_2(SO_3)_3$	$= 4\, Fe_2O_3 \cdot 3\, SO_2 \cdot 9\, H_2O$ [302])
$2\, Fe(OH)_3 \cdot FeSO_3OH$	$= 3\, Fe_2O_3 \cdot 2\, SO_2 \cdot 7\, H_2O$ [302])

Es ist fraglich, ob die Niederschläge tatsächlich definierten Verbindungen entsprechen.

Doppelsalze des Ferrisulfites: $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot SO_2 \cdot 2\, K_2SO_3 + 5\, H_2O}$ fällt nach Muspratt[65]) aus der roten Ferrisulfitlösung bei allmählichem Zusatz von Kalilauge als gelber kristallinischer Niederschlag. $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 2\, SO_2 \cdot K_2SO_3}$, gelber Niederschlag (Koene[57])).

Ferrithiosulfat ist in festem Zustande unbekannt. Es befindet sich sehr wahrscheinlich in undissoziierter Form oder als Komplexion in der violetten Lösung, die man bei Zusatz von Ferrichlorid zu neutralen oder ganz schwach sauren Thiosulfatlösungen erhält. Die Färbung verschwindet bald wieder und die Lösung enthält dann Ferroion und Tetrathionat. Näheres hierüber vgl. dieses Handbuch, Band IV/1, 1. Hälfte, S. 530.

Ferridithionat ist als neutrales Salz unbekannt. Ein basisches Salz erhielt Heeren (siehe Gm. Hdb. (VI.) III, 338) als braunrotes Pulver beim Zusammenbringen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd mit wäßriger Dithionsäure. Die Zusammensetzung des Salzes ist nicht sichergestellt (vgl. auch Klüss[264b]).

Ferripolythionate sind unbekannt.

Eisen(3)-sulfate, Ferrisulfate und ihre Mischsalze.

Außer dem normalen Ferrisulfat und seinen Hydraten kennt man noch eine Anzahl von basischen und sauren Salzen; auch sind mehrere Untersuchungen über das System Fe_2O_3—SO_3—H_2O ausgeführt.

Normales Ferrisulfat und seine Hydrate.

Wasserfreies Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$.

Das normale wasserfreie Ferrisulfat tritt nach Posnjak und Merwin[811]) dimorph auf, und zwar in einer rhombischen und einer rhomboëdrischen Form, die beide nebeneinander aus Ferrisulfatlösungen kristallisieren, die längere Zeit auf Temperaturen über 140° in geschlossenen Gefäßen erhitzt wurden. Über den Existenzbereich der Verbindungen im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O vgl. S. B 325.

Rhomboëdrisches $Fe_2(SO_4)_3$ ist nach Posnjak und Merwin graugelb, mit lichtgraugelbem Pulver. Die Brechungszahlen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Lichtart	rhombisches Ferrisulfat			rhomboedrisches Ferrisulfat	
	n_α	n_β	n_γ	n_ω	n_ε
F	1,844	1,857	1,861	1,809	1,798
Tl	1,819	1,831	1,835	1,786	1,775
Na	1,802	1,814	1,818	1,770	1,760
C	1,787	1,799	1,803	1,756	1,746
Li	1,785	1,797	1,801	1,754	1,744

Messungen der Kristallwinkel finden sich in der Arbeit von Posnjak und Merwin.

Rhombisches $Fe_2(SO_4)_3$.

Darstellung.

Vor den Untersuchungen von Posnjak und Merwin war nur das rhombische Ferrisulfat bekannt, auf das sich alle folgenden Angaben beziehen. Man erhält es durch Eintragen von metallischem Eisen, Ferrosulfat oder anderen Ferrosalzen (Pyrit, vgl. Teil A) in heiße konzentrierte Schwefelsäure und Kochen oder Abrauchen, wobei die Reaktion $2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO)_4)_3 + H_2O + SO_2$ erfolgt[88, 110, 174, 235, 459, 979]). Auf diese Art dargestellt bildet das Salz schwach violette seidenglänzende rhombische Tafeln oder Blättchen. a : b : c = 0,941 : 1 : 0,619, Lang[174]).

Beim Eingießen einer konzentrierten Ferrisulfatlösung in auf 240° [675]), bzw. 130° [1020]) erhitzte konzentrierte Schwefelsäure erhält man das wasserfreie Ferrisulfat in Form eines weißen, nicht nachweisbar kristallinischen Pulvers, ebenso wenn man Ferrischwefelsäure (vgl. S. B 319) auf etwa 135° erhitzt, oder schließlich, wenn man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Ferrisulfatlösung eindampft und den Trockenrückstand auf 130—135° erhitzt. Im letzteren Falle bildet sich die Ferrischwefelsäure als Zwischenprodukt (Recoura[476])).

Bei höheren Temperaturen (oberhalb 100°) tritt $Fe_2(SO_4)_3$ auch als Bodenkörper schwefelsäurehaltiger $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen auf, wie man aus den Bestimmungen von Posnjak und Merwin in Fig. B 121 erkennt, wo LNOVW die Lösungen umgrenzt, aus denen sich das Anhydrid abscheidet (S. B 327).

Entwässert man ein Ferrisulfat-Hydrat bis 175°, so hinterbleibt ebenfalls das wasserfreie normale Ferrisulfat, das aber eine schwach braungelbe Farbe besitzt und sich von dem vorhergehenden Produkt auch dadurch unterscheidet, daß es in Wasser in wenigen Minuten in Lösung geht, während jenes dazu viele Stunden braucht. Recoura[476]), von dem diese Beobachtung herrührt, schließt daraus auf eine zweite Form des Ferrisulfates, während Wirth und Bakke[675]) die Verschiedenheiten nur auf Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit zurückführen.

In der Technik wird das Ferrisulfat aus Eisenoxyd (Englischrot oder auch Pyritasche) durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Schmelzen mit Natriumbisulfat gewonnen (vgl. z. B. [790, 1021])). Über die Gewinnung aus Pyrit vgl. Meurer[381d]).

Eigenschaften: Farbe und Kristallform sind bereits oben beschrieben. Die Grenze der Ultraviolettabsorption liegt für pulverisiertes, durch ein Sieb von 30 Fäden pro cm gesiebtes Ferrisulfat bei einer Schichtdicke von 0,4 bis 0,8 mm bei etwa 340 mμ (Kimura, Takewaki[1052])). (S. Nachtrag, S. B 395.)

Das spezifische Gewicht des pulverförmigen Ferrisulfates beträgt nach Nilson und Pettersson[211]) 3,097, das Molekularvolumen also 129,16. Lachaud, Lepière[290]) fanden d = 3,05, Sundell (vgl. Keppeler, d'Ans[500]) bestimmte d = 2,937.

Die spezifische Wärme zwischen 0 und 100° wurde von Nilson, Pettersson[211]) zu 0,1656 bestimmt, die Molekularwärme beträgt also 66,24.

Die Lichtbrechung findet man in der Tabelle auf S. B 307.

Die magnetische Suszeptibilität von $Fe_2(SO_4)_3$ ist mehrfach bestimmt worden. Ishiwara[703]) fand 1914 in einem großen Temperaturbereich an Kristallpulver folgende Werte (χ = Massensusceptibilität)

t°C =	— 177.3	— 150.9	— 110.4	— 87.3	— 66.2	— 45.6	— 26.5
$\chi \cdot 10^6$ =	133.2	111.4	90.7	83.3	77.1	72.4	68.6
t°C =	+ 0,1	+ 23.1	658				
$\chi \cdot 10^6$ =	62.7	57.3	20.9				

Diese Zahlen werden dargestellt durch $\chi(T + 65.6) = 0{,}0211$ (vgl. auch Cabrera[990a])).

Für Temperaturen von 0—575° hat Theodoridès[812]) die χ-Werte gemessen; es zeigte sich, daß sie wiedergegeben werden

von 0—250° durch $\chi(T + 79.5^0) = 0{,}02123$
von 270—575° durch $\chi(T + 74.3) = 0{,}02117$,

woraus für 25° $\chi \cdot 10^6 = 56{,}2$ folgt; bei etwa 260° zeigt die Kurve eine Anomalie; die Zahl der Weiß-Magnetonen ergibt sich zu 29.

Aus den Suszeptibilitäten von $Fe_2(SO_4)_3$-lösungen waren von Liebknecht und Wills[370]) $\chi \cdot 10^6 = + 38(18^0)$, von Townsend[326]) $\chi \cdot 10^6 = 75(10^0)$ abgeleitet worden; diese Zahlen stimmen mit den an festem Salz gemessenen Werten schlecht überein, auch wenn sie mit der neueren Suszeptibilität des Wassers ($\chi \cdot 10^6 = -0{,}72$) umgerechnet werden (Ishiwara[703])).

Über die Abhängigkeit der Suszeptibilität wäßriger Ferrisulfatlösungen von der Temperatur vgl. Oxley[599]), von zugesetzter Schwefelsäure siehe Weber[616]).

Löslichkeit.

Das gewöhnliche Ferrisulfat löst sich, wie schon erwähnt, in Wasser sehr langsam auf. Die Lösungsgeschwindigkeit in Wasser wird nach Barreswil[59]) durch Zusatz von etwas Ferrosulfat sehr erhöht. Deshalb wirken auch Reduktionsmittel wie Hydroxylamin (Keppeler, D'Ans[500])) schweflige Säure oder Zinn-

chlorür (Dhar[772]) außerordentlich beschleunigend auf die Auflösung des Ferrisulfates; man wird an die Löslichkeit des violetten $CrCl_3$ erinnert.

In Alkohol ist das Ferrisulfat ebenfalls löslich, doch braucht die Auflösung mehrere Monate.

In Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure ist Ferrisulfat nahezu unlöslich[643, 780b]). Vgl. System Fe_2O_3—SO_3—H_2O S. B 320.

Thermischer Zerfall und chemische Reaktionen.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das wasserfreie Ferrisulfat in Fe_2O_3 und SO_3 entsprechend dem Gleichgewicht $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3\,SO_3$, wobei SO_3 selbst weiter zerfällt nach: $2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$. Basische Salze bilden sich bei dieser Zersetzung des Ferrisulfates nicht. Die dem vorstehenden Gleichgewicht entsprechenden Dissoziationsdrucke des SO_3, SO_2 und O_2 in Abhängigkeit von der Temperatur wurden von Keppeler und d'Ans[498, 500]) nach dem dynamischen, sowie von L. Wöhler, Plüdemann, P. Wöhler und Grünzweig[499, 642]) nach dem statischen Verfahren bestimmt. Die nach den beiden Verfahren gewonnenen Zahlen weichen sehr stark voneinander ab. Nach Bodenstein und Suzuki[563]), die nach beiden Verfahren arbeiteten, geben die statisch gemessenen Werte den richtigen Dissoziationsdruck des Ferrisulfates an, während die dynamisch gefundenen Zahlen sehr wahrscheinlich keine Endwerte darstellen, da sich unter den Versuchsbedingungen die Gleichgewichte nicht vollständig einstellen dürften. In der folgenden Tabelle sind daher nur die nach der statischen Methode erhaltenen Zahlen berücksichtigt. In Spalte I sind die von Wöhler und seinen Mitarbeitern[499, 642]) ermittelten Zahlen angegeben, in Spalte II die Werte von Bodenstein und Suzuki und in Spalte III jene von Reinders und Goudriaan[693]).

Dissoziationsdrucke p ($SO_3 + SO_2 + O_2$) von Ferrisulfat: $Fe(SO_4)_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 3\,SO_3$.

Temperatur °C	Druck in mm Hg			Temperatur °C	Druck in mm Hg		
	I	II	III		I	II	III
440	0			670		193*)	181
520	2			675	220,8	221,3	
550	6			680	252	251,8	
570	10			689	316	319*)	317
600	26			700	445		
630	60			710	578		
636	71	98,2		720	736		
650	107	124*)	116	721	750		
669	180						

Nach Friedrich und Blickle[564]) erreicht der Gesamtzersetzungsdruck des Ferrisulfates bei 705° den Wert von einer Atmosphäre, nach Kallauner und Matějka[681a]) bei 710° (vgl. auch Saito[1022])).

Die Reaktionswärme für die Abspaltung eines Mols SO_3 aus dem Ferrisulfat wurde von L. Wöhler, W. Plüdemann und P. Wöhler[499]) aus den SO_3-Tensionen mit der vant't Hoffschen Formel zu 27 kcal berechnet. — Der thermische Zerfall von $Fe_2(SO_4)_3$ ist für die Deutung des SO_3-Kontaktverfahrens mit Fe_2O_3 als Katalysator von Wichtigkeit, vgl. Neumann[1135b]).

Mit Kupferoxyd setzt sich das Ferrisulfat bei 300—600° langsam in Fe_2O_3 und $CuSO_4$ um. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, das zwischen 500

*) Interpolierte Werte.

und 550° weit auf der Kupfersulfatseite liegt. Bei dieser Temperatur wird 1 Drittel des Kupfers wasserlöslich[589]). Mit Barium-, Strontium- und Calciumoxyd reagiert Ferrisulfat beim Erhitzen auch in Abwesenheit von Wasser unter Bildung von Ferrioxyd und den entsprechenden Erdalkalisulfaten[882]).

Das Ferrisulfat zieht an der Luft Feuchtigkeit an und verwandelt sich nach Recoura[476]) in das 9-Hydrat, nach Oudemans[229]) und Cameron, Robinson[477]) in das 10-Hydrat. Das gelbbraune Ferrisulfat (siehe S. B 308) soll nach Recoura an der Luft in das 3-Hydrat übergehen.

Mit konzentrierter Natronlauge bildet das Ferrisulfat Ferrihydroxyd, das die Kristallform und den Glanz des Sulfates beibehält[459, 979]); über Ammine von $Fe_2(SO_4)_3$ vgl. S. B 391; über eine Nitrosoverbindung S. B 337.

Das Ferrisulfat dient zur Herstellung von Berlinerblau, Alaun und anderen Ferriverbindungen, als Beize in der Färberei, in Mischung mit Magnesia als Gegengift bei Arsenvergiftungen usw. Über die Anwendbarkeit von chloriertem Ferrisulfat als Flockungsmittel in der Wasserreinigung vgl. Enslow[1128]).

Ferrisulfat-Hydrate.

Verschiedene Hydrate des normalen $Fe_2(SO_4)_3$ finden sich als Mineralien. Bemerkenswert ist, daß diese Hydrate nicht aus normalen Ferrisulfatlösungen ($Fe : SO_3 = 2 : 3$), sondern nur aus stärker sauren Lösungen zu erhalten sind.

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$, orangegelb, ist als Mineral Ihleït beschrieben, nach Scharizer[540]) stellt der Ihleït aber ein Gemenge von Rhomboklas (S. B 319) und Copiapit (S. B 317) vor.

Ferrisulfat-10-Hydrat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$, kommt in der Natur als Quenstedtit in rötlichvioletten monoklinen Tafeln vor[268]). Nach Cameron und Robinson[477]) soll das 10-Hydrat in Ferrisulfatlösungen, die etwa 25—28 Proz. Gesamt-SO_3 enthalten, bei 25° den stabilen Bodenkörper bilden. Nach neueren sehr eingehenden Untersuchungen über das System Fe_2O_3—SO_3—H_2O ist dies aber nicht richtig (vgl. S. B 324). Ältere Angaben über die Bildung eines 10-Hydrates vgl.[181, 229]).

Ferrisulfat-9-Hydrat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$, findet sich in der Natur als Coquimbit[25]). Es kristallisiert aus mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrisulfatlösungen, deren Molverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ (bei 25°) nach Wirth und Bakke[675]) in die Grenzen 1 : 3,5 — 1 : 6,7, nach Scharizer[478]) in die Grenzen 1 : 3 bis 1 : 4 fällt. Man dampft zur Syrupkonsistenz ein und läßt bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung kristallisieren. Über die Löslichkeitslinie im System Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O vgl. auch S. B 321 ff.

Das 9-Hydrat kristallisiert ditrigonal-rhomboëdrisch. Es ist rein weiß bis schwach violett gefärbt, d = 2 — 2,1 und besitzt geringe (nach Wirth und Bakke[675]) starke) Doppelbrechung. Die Brechungszahlen (n) wurden von Arzruni[207]), Linck[268]) an natürlichen Kristallen, von Posnjak und Merwin[811]) an künstlich hergestellten Kristallen bestimmt. Für das Natriumlicht ergaben sich folgende Werte:

	Arzruni	Linck		Posnjak, Merwin
n_ω	1.5455	1.5519	1.5555	1,549
n_ε	1.5547	1.5575	1.5547	1,556

In Wasser ist das Salz schwer und sehr langsam löslich. Trotzdem zieht es an der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt allmählich[791]). In Alkohol geht das Hydrat ebenfalls langsam in Lösung[476]).

Im Exsikkator über Schwefelsäure gibt das 9-Hydrat nach Scharizer[478, 1020]) kein Wasser ab, nach Wirth und Bakke[675]) innerhalb 14 Tagen etwa 5 Proz. Beim Erhitzen beginnt die Wasserabspaltung nach Scharizer bei etwa 83°. Bei 93° werden 5 Mole Wasser, bei 113° und 160° wird je ein weiteres Mol abgegeben. Nach Wirth und Bakke verliert das 9-Hydrat bei 98° 5 Mole Wasser, bei 105° 5½ Mole, bei 125° 8 Mole und bei 175° wird es wasserfrei. Über die Entwässerung des 9-Hydrates vgl. ferner Saito[1022]).

Auf Grund der angeführten Daten nimmt Scharizer 2 Mole Konstitutionswasser an und formuliert das 9-Hydrat:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad /SO_4H \\
HO{-}Fe\langle \\
\qquad\qquad\quad \rangle SO_4 \quad + 7aq \\
HO{-}Fe\langle \\
\qquad\qquad\quad \backslash SO_4H
\end{array}
$$

Recoura[442, 476]) hat außer dem weißen 9-Hydrat ein damit *isomeres, gelbes* 9-Hydrat beschrieben, das sich von dem ersten durch sehr schnelle Löslichkeit in Wasser unterscheiden soll. Die gelbe Form entsteht beim Eindampfen einer nicht angesäuerten Lösung des normalen Ferrisulfates, nachdem zuerst ein basisches Salz abgeschieden ist. Sie soll auch entstehen, wenn $Fe_2(SO_4)_3$ an der Luft zerfließt. Über eine Verbindung des gelben Sulfates mit Essigsäureanhydrid vgl. S. B 312. Mit wenig Wasser oder beim Stehen an der Luft geht das gelbe Salz in das normale farblose 9-Hydrat über; es verhält sich wie die Verbindung eines basischen und eines sauren Salzes. Nach Scharizer[478, 540]) ist der von Recoura beschriebene Körper keine einheitliche Substanz, sondern ein inniges Gemenge von Copiapit (S. B 317) und saurem Sulfat, nach Wirth und Bakke[675]) liegt ein β-Copiapit (S. B 317) vor, dem etwas Schwefelsäure anhaftet, nach Cameron, Robinson[477]) unterscheidet sich das gelbe von dem weißen Hydrat nur durch den Verteilungs- und Reinheitsgrad.

Ferrisulfat-7-Hydrat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7\,H_2O$, ist nach Applebey und Wilkes[813]), sowie nach Posnjak und Merwin[811]) neben sauren Mutterlaugen zwischen 18° und 80° beständig. (Gebiet HGQ in Fig. B 121. Über Zusammensetzung der Lösungen vgl. auch S. B 326.) Das Hydrat ist farblos bis schwach rötlich (hellichtbraun) gefärbt, kristallisiert monoklin und besitzt die folgenden Brechungszahlen für Natriumlicht: $n_\alpha = 1.572$, $n_\beta = 1\,586$, $n_\gamma = 1{,}640$[811]).

Ferrisulfat-6-Hydrat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, kann nach Posnjak und Merwin[811]) mit schwefelsäurehaltigen Lösungen zwischen 50 und 150° im Gleichgewicht sein. In Fig. B 121 ist sein Existenzgebiet durch MNOPQH begrenzt (vgl. S. B 327). Das Salz ist farblos und kristallisiert monoklin. Die Brechungszahlen für Natriumlicht sind: $n_\alpha = 1.605$, $n_\beta = 1.635$, $n_\gamma = 1.657$[811]).

Ferrisulfat-3-Hydrat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$, soll sich nach Recoura[476, 590]) bilden, wenn man das 9-Hydrat auf eine Temperatur von etwas mehr als 100° erhitzt (s. oben) oder wenn man das gelbbraune wasserfreie Ferrisulfat an der Luft stehen läßt (vgl. S. B 310). Das Hydrat hat eine schwach gelbbraune Farbe und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. In der alkoholischen Lösung verhält sich die Substanz wie eine komplexe Verbindung, sie gibt z. B. mit Bariumchlorid keinen Niederschlag. Recoura nimmt die Konstitutionsformel $(Fe_2 \cdot 3\,SO_3)(OH)_6$ an.

Ferrisulfat-Alkoholat, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O \cdot 2\,C_2H_6O$, entsteht nach Recoura[590]) beim Eindunsten der alkoholischen Lösung des Ferrisulfat-3-Hydrates als gelbe Masse, die bei 105° 1 Mol Wasser, jedoch keinen Alkohol verliert. Erst bei 115° entweicht das zweite Mol Wasser mit dem Alkohol. Dabei färbt sich die Masse

dunkel und es tritt starker Geruch nach Karamel auf. Beim Lösen in Wasser spaltet sich der Alkohol ab. Auf Grund dieser Eigenschaften nimmt Recoura die Formel $(Fe_2 \cdot 3\,SO_3)(OH)_4(OC_2H_5)_2 + H_2O$ an.

Ferrisulfat-Acetanhydrid, $[(Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2SO_4)_6 \cdot Fe_2O_3](SO_4)_3 + 3\,C_4H_6O_3$, entsteht nach Recoura[1007a]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf weißes $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$. Gelbe Substanz, in Wasser sofort löslich, verliert in acetanhydridfreier Atmosphäre alle 3 Moleküle $C_4H_6O_3$, nimmt sie aber in Acetanhydriddampf wieder auf. Das Salz wird als Derivat des gelben Ferrisulfates angesehen (vgl. S. B 311).

Die Lösungen von Eisen(3)-sulfat.

Ferrisulfatlösung kann durch Auflösen des wasserfreien Ferrisulfates oder seiner Hydrate in Wasser, durch Auflösen von $Fe(OH)_3$, $FeCl_3$ in Schwefelsäure und Abrauchen, durch Oxydation der mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzten Ferrosulfatlösung mit Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln (auch mit Luftsauerstoff[844, 880])) dargestellt werden.

Die ***Bildungswärme*** des gelösten Ferrisulfates wurde von Thomsen[183]) (aus der Wärmeentwicklung der Reaktion Eisenalaunlösung + 6 KOH aq = ... + 60,1 kcal

berechnet zu.

$$2\,Fe + 3\,SO_3 \cdot aq + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 = Fe_2(SO_4)_3 \cdot aq + 224{,}9\ \text{kcal}$$
$$2\,FeSO_4 \cdot aq + SO_3 \cdot aq + \tfrac{1}{2}O_2 = Fe_2(SO_4)_3 \cdot aq + 38{,}5\ \text{kcal.}$$

Berthelot[217]) fand $2\,Fe + 3\,S + 6\,O_2 + aq = Fe_2(SO_4)_3\,aq + 650{,}5$ kcal, was mit Thomsens Wert ziemlich übereinstimmt, da nach diesem $3\,S + {}^9/_2O_2 = 3\,SO_3 \cdot aq + 3 \times 142{,}4$ kcal.

Die ***Neutralisationswärme*** $2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2SO_4\,aq = Fe_2(SO_4)_3\,aq$ beträgt 33,84[183]), 34,1[335]) kcal.

Beim Verdünnen gibt die Ferrisulfatlösung im Gegensatz zur Ferrichloridlösung nur eine ganz unbedeutende Wärmeentwicklung[295]).

Das ***spezifische Gewicht*** der Ferrisulfatlösungen ist aus den folgenden Tabellen zu entnehmen:

Dichten der Ferrisulfatlösungen.

g $Fe_2(SO_4)_3$ in 100 g Lösung	d $^{17.5}/_{17.5}{}^0$ nach Franz[176, 177])	d $^{15}/_{15}{}^0$ n. Gerlach[256])	g $Fe_2(SO_4)_3$ in 100 g Lösung	d $^{18}/_4{}^0$ n. Hager[193])
5	1,0426	—	2	1,0155
10	1,0854	1,096	4	1,0345
15	1,1324	—	6	1,0555
20	1,1826	1,205	8	1,0755
25	1,2426	—	10	1,0955
30	1,3090	1,331	12	1,1165
35	1,3782	—	14	1,1385
40	1,4506	1,478	16	1,1605
45	1,5298	—	18	1,1825
50	1,6148	1,650	20	1,2065
55	1,7050	—	24	1,256
60	1,8006	—	28	1,308
			32	1,3625
			36	1,4245
			40	1,4875
			44	1,554

Die Werte von Franz sind in Landolt-Börnsteins phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, S. 404 in d $^{17,5}/_4{}^0$ umgerechnet.

Cabrera, Moles[626]) fanden folgende Werte für d $^{25}/_{4^0}$:

Gewichts-% $Fe_2(SO_4)_3$:	0,351	1,173	2,963	3,978	6,678	11,259	15,382
d $^{25}/_{4^0}$:	1,0013	1,0080	1,0237	1,0340	1,0612	1,1132	1,1525

Nach Manchot[899]) besitzt eine Ferrisulfatlösung von 0,66 Molen (263,9 g) im Liter das spez. Gewicht d $^{25}/_{4^0}$ = 1,2240, eine Lösung von 1,32 Molen (527,8 g) im Liter d $^{25}/_{4^0}$ = 1,4319.

Die Dilatationskurve von 30 proz. Ferrisulfatlösung als Funktion der Temperatur wurde von Montemartini und Losana[1029a]) aufgenommen. Die Lösung wurde innerhalb 5 Stunden von etwa 10° bis etwa 98° erhitzt und in der gleichen Zeit abkühlen gelassen. Es tritt sowohl beim Erwärmen wie beim Abkühlen je ein Knick in den Kurven auf, der auf eine nicht näher festgestellte Umwandlung in der Lösung hindeutet. Ähnliche Kurven ergeben sich bei der gleichen Behandlung einer 20 proz. Lösung von Kaliumferrialaun (Fig. B 112).

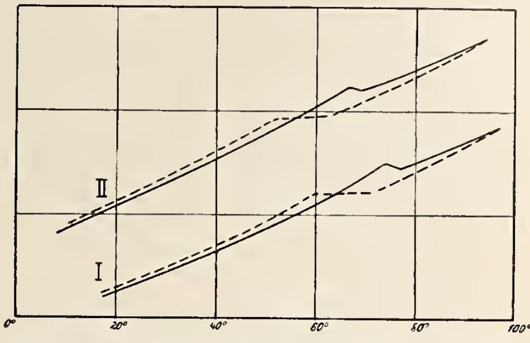


Fig. B 112. Dilatationskurven von Ferrisulfatlösung (Kurve I) und Kaliumferrialaunlösung (Kurve II) nach Montemartini und Losana[1029a]).

Lichtbrechung. Ingersoll[822d]) fand für eine $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung von der Dichte 1,446 bei 23° folgende Werte für die Brechungszahl n:

λ (in Å) =	12500	10000	8000	6000
n =	1,4061	1,4113	1,4160	1,4234

Richards und Roberts[1033i]) bestimmten für eine Lösung von der Dichte 1,190 bei 17°:

λ (Å) =	6104	5893	5780	5461	5330	5218	5105	4958
n =	1,3728	1,3737	1,3741	1,3760	1,3768	1,3773	1,3780	1,3800

Lichtabsorption. Die Ferrisulfatlösung ist in starker Verdünnung strohgelb, bei zunehmender Konzentration immer mehr braungelb gefärbt. Zusatz von Säure hellt die Farbe auf.

Hardtmann[815]) maß die Ultraviolettabsorption von neutralen und mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrisulfatlösungen und von Ferriammonsulfatlösungen. Die Absorptionskurven sind in Fig. B 113 wiedergegeben.

Bemerkenswert ist der ähnliche Verlauf der Kurven, trotzdem die sauren Lösungen sicher eine andere Konstitution haben als die neutralen. In den sauren Lösungen muß man den Komplex $[Fe(SO_4)_2]''$

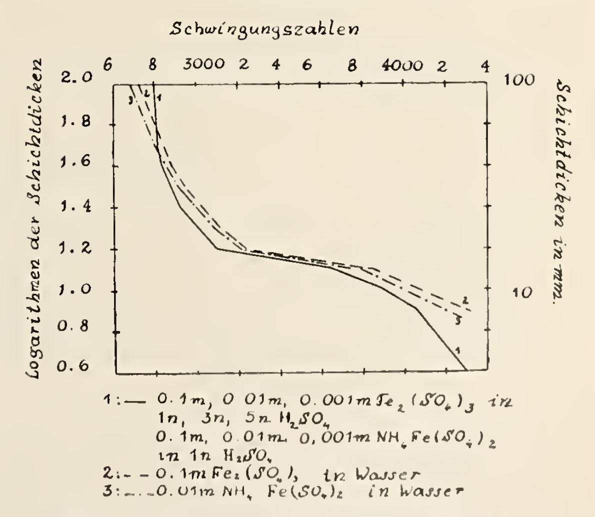


Fig. B 113. Ultraviolett-Absorption von Ferrisulfat- und Ferriammonsulfatlösungen nach Hardtmann[815]).

(siehe S. B 320) annehmen, der für die Absorption hauptsächlich verantwortlich zu machen ist, während in den nichtangesäuerten braun gefärbten Lösungen die Absorption vorwiegend auf Hydrolyseprodukte zurückzuführen ist. In der sauren Lösung hat das Beersche Gesetz, wie ersichtlich, Gültigkeit, für die neutrale Lösung ergaben weitere Versuche seine Ungültigkeit. Demnach hat man in der neutralen Lösung mit der Verdünnung parallel gehende Konstitutionsänderungen anzunehmen, die offenbar auf die steigende Bildung der Hydroylseprodukte zurückzuführen sind. Byk und Jaffe[548]) hatten die Ferri-Ammoniumsulfatlösungen schon früher optisch untersucht und waren zu ähnlichen Ergebnissen gekommen. Sie führen die Wirkung der Schwefelsäure auf die Bildung von undissoziiertem Ferrisulfat zurück.

Über die Absorption im sichtbaren und ultraroten Teil des Spektrums vgl. S. B 138.

Über die ***magnetische Suszeptibilität*** des gelösten Ferrisulfates vgl. S. B 308.

Für die ***elektrische Äquivalentleitfähigkeit*** (λ) der Ferrisulfatlösungen erhielt Wells[539]) folgende Zahlen, die wahrscheinlich auf rec. Ohm bezogen sind.

$^1/_6$ $Fe_2(SO_4)_3$ in v Litern	Äquivalent-Leitfähigkeit bei		
	0°	25°	30°
1,195	13,30	24,89	26,24
9,560	24,69	45,32	—
16,15	—	—	59,50
38,24	38,4	73,2	—
48,45	—	—	89,50
145,3	—	—	145,7
300,1	76,0	—	—
600,0	95,0	—	—

Carrara und Vespignani[372]) gaben folgende Zahlen für 25° an:

v	5	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
λ_{25^0}	36,9	47,7	53,7	67,0	99,3	127,4	168,6	225,9	298,2	404,5 Ohm^{-1}.

Die Messungen zeigen, daß die Leitfähigkeit bei geringen Verdünnungen abnorm niedrig, bei großen Verdünnungen abnorm hoch ist. Dies hängt mit einer langsam verlaufenden Hydrolyse (s. unten) zusammen, die sich bei größeren Verdünnungen (> 16 l) bemerkbar macht und dann auch zur Abscheidung von basischen Salzen führt. Die obigen Zahlen stellen die Leitfähigkeit vor dem Ausfallen der basischen Niederschläge dar. Für die hohen Verdünnungen wurden von Wells die Zahlen durch Extrapolation auf die Zeit 0 gewonnen.

Hydrolyse: Die gelbe bis braune Farbe der Ferrisulfatlösung rührt von Hydrolyse her, da sie bei Säurezusatz verschwindet. Nach Antony und Gigli[331]) ist der Zerfall in Ferrihydroxyd und freie Schwefelsäure bei einer Verdünnung von mehr als 1 : 60000 vollständig. Carrara und Vespignani[372]) fanden durch Messung der Katalyse des Methylazetates für eine $^1/_5$ n-Ferrisulfatlösung bei 25° den Hydrolysegrad 22,3 Proz., in Gegenwart von Ferrihydroxyd aber nur 0,9 Proz. Aus Leitfähigkeitsmessungen leiteten sie kleinere Werte ab, nämlich bei 25° für $^1/_{10}$ n : 8,8 Proz., für $^1/_{20}$ n : 11,7 Proz. und für $^1/_{40}$ n : 22,1 Proz.; doch halten sie diese nicht für Endwerte (vgl. auch Wells[539])). Auch die höchste Zahl ist nach Wagner[628]) noch zu niedrig, da die durch Hydrolyse abgespaltene

Schwefelsäure von den Hydrolyseprodukten adsorbiert wird und daher der Messung entgeht.

Zum Teil wird die Unsicherheit über den Hydrolysengrad wohl dadurch bedingt, daß die Hydrolyse langsam fortschreitet. Bereits Carrara und Vespignani[372]) fanden nach 24 Stunden erhebliche Zunahmen des Leitvermögens bei stärkeren Verdünnungen und Wells[539]) hat diesen Vorgang genauer verfolgt; seine Ergebnisse sind in Fig. B 114 dargestellt ($v = \text{Liter}/\frac{1}{6}\ Fe_2(SO_4)_3$); sie lassen erkennen, daß die Hydrolysengeschwindigkeit mit Temperatur und Verdünnung stark zunimmt. Auch beim Ferri-Ammoniumsulfat (siehe weiter unten, S. B 333) sind ganz ähnliche Vorgänge beobachtet worden. Aus all diesen Erscheinungen, sowie aus der Existenz der basischen Ferrisulfate und der Ferrischwefelsäure ist zu schließen, daß sich in Ferrisulfatlösungen zwischen dem hydrolytisch gebildeten Ferrihydroxyd und den Ferri-, Hydroxo-Ferri- und Sulfato-Ferri-Ionen verwickelte Gleichgewichtszustände herstellen. Aus der Lichtabsorption allerdings (S. B 313) lassen sich derartige Schlüsse nicht ziehen, und daher darf man wohl annehmen, daß die überaus verwickelten Umwandlungserscheinungen, die man beim Chromisulfat kennt, beim Eisensulfat sich nicht wiederfinden. Vorläufig allerdings fehlen für die Ferrisulfatlösungen noch alle experimentellen Grundlagen, um über ihren Zustand bestimmte Aussagen machen zu können. (Vgl. auch Hydrolyse von $FeCl_3$-Lösungen, S. B 187.)

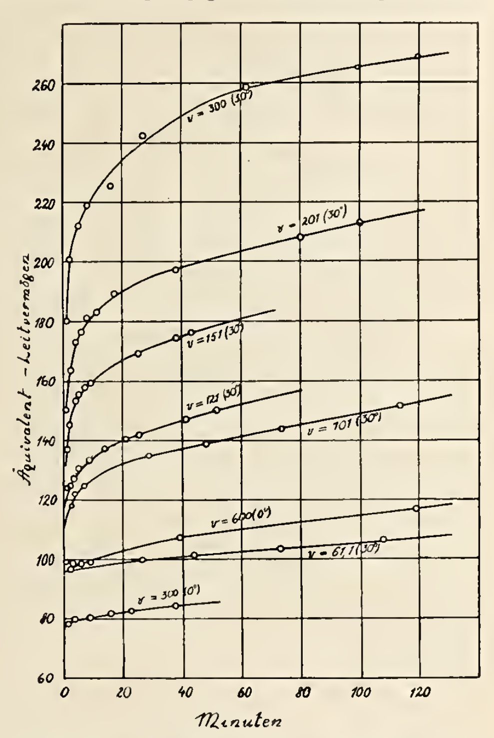


Fig. B 114. Zeitliche Änderung des Leitvermögens von Ferrisulfatlösungen nach Wells[539]).

Über Ionenreaktionen und Oxydationswirkungen des gelösten Ferrisulfates ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions) siehe S. B 141.

Basische Ferrisulfate.

Die Bildung basischer Ferrisulfate kann sowohl aus Fe_2O_3 und SO_3 (wasserfrei) wie im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O stattfinden. Neben einer Anzahl kristallisierter basischer Sulfate, die als Mineralien vorkommen oder künstlich zu erhalten sind, hat man auch zahlreiche nicht kristallisierte basische Sulfate beschrieben, deren chemische Individualität jedoch höchst unsicher ist.

Wasserfreie basische Sulfate.

Während beim thermischen Zerfall von $Fe_2(SO_4)_3$ nach übereinstimmenden Angaben aller Forscher kein basisches Sulfat, sondern nur Fe_2O_3 auftritt, bildet sich nach Keppeler und d'Ans[500]) beim Erhitzen von $FeSO_4$ im Luftstrom auf 300° (nach Hofmann und Wanjukow[617]) bei 480°) eine Verbindung $Fe_2O_3 \cdot 2\ SO_3$ als kakaobraunes Pulver vom spezifischen Gewicht 3,83, deren Dampfdrucklinie

oberhalb der von $Fe_2(SO_4)_3$ liegt, die diesem gegenüber also labil ist. Nach der dynamischen Methode fanden Keppeler und d'Ans

t	= 598°	686°	718°
p_{SO_3}	= 5,70	70,7	165,2 mm Hg
p_{SO_2}	= 7,80	108,0	215,3 mm Hg.

Man beachte aber, daß die dynamische Methode bei Ferrisulfat keine zuverlässigen Werte ergeben hat, sowie auch die Angaben von Hofmann und Wanjukow[617]). An der Luft zerfließt das Pulver zu einem braunen Syrup, der wieder zu einer weißlichen Masse ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3\,aq + Fe(OH)_3$?) erstarrt.

Wasserhaltige basische Sulfate und ihre Lösungen.

In den kristallisierten basischen Ferrisulfaten — seien es nun Mineralien oder Kuntsprodukte — liegt das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ zwischen 2 : 5 und 1 : 1. Bei den in großer Zahl beschriebenen Produkten, in denen $Fe_2O_3 : SO_3 > 1 : 1$ ist, wurde niemals das Auftreten eines kristallisierten Stoffes beobachtet.

Basische Ferrisulfatlösungen und amorphe basische Sulfate. Normales Ferrisulfat entsteht bei Zimmertemperatur nur aus Lösungen, in denen $Fe_2O_3 : SO_3 < 1 : 3$ ist, die also einen Überschuß an Säure enthalten. Aus reinen $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen scheidet sich ein basisches Salz ab (vgl. Fig. B 116) und trotzdem vermögen sie ganz erhebliche Mengen von $Fe(OH)_3$ oder basischen Salzen zu lösen, oder — was dasselbe ist — sie vertragen nicht unerhebliche Zusätze von Basen, ohne daß die Bildung eines Niederschlages eintritt. Wieweit man das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ in Lösungen ohne Niederschlagsbildung steigern kann, hängt nicht nur von der Gesamtkonzentration und der Temperatur ab, sondern auch von anderen Umständen (Zeit, Lösungsgenossen, Art der Bereitung); denn die basischen Ferrisulfatlösungen sind zum Teil schon kolloider Natur; so können z. B. aus klaren basischen Lösungen durch Verdünnen oder durch Erwärmen Abscheidungen hervorgerufen werden. Andererseits können sich aus klaren Lösungen nach längerer Zeit Fällungen bilden, oder es können Niederschläge im Laufe der Zeit gelöst werden. Scharizers[378]) Zahlenangaben über die Haltbarkeit basischer Lösungen dürften daher nur noch historisches Interesse besitzen. Was wir an genaueren Angaben auf diesem Gebiet kennen, findet man bei der Besprechung der Gleichgewichte des Systemes Fe_2O_3—SO_3—H_2O (S. B 320ff.), doch vergleiche man auch den Abschnitt Kolloidchemie.

Während die aus schwach basischen Lösungen sich abscheidenden basischen Sulfate kristallisiert sind, erhält man aus stärker basischen Lösungen ausschließlich amorphe Stoffe, in denen $Fe_2O_3 : SO_3 > 1 : 1$ ist. Es sind in der Literatur (siehe z. B. Gm. Hdb. (VI. Aufl.), III, S. 344 ff. und Krause[931])) zahlreiche „amorphe basische Ferrisulfate" mit $Fe_2O_3 : SO_3 = 6 : 1$ bis $1 : 1$ beschrieben worden, deren chemische Individualität besonders im Hinblick auf Absorptionserscheinungen höchst zweifelhaft erscheinen muß. Wie in vielen ähnlichen Fällen dürfte es sich um Gemische von $Fe(OH)_3$ mit basischen Sulfaten oder um Absorptionsverbindungen von SO_3 an Ferrihydroxyd handeln (vgl. jedoch [221])). Krause[931]) hat die bei Zusatz steigender Mengen verschiedener Alkalien zu derselben Menge $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung ausfallenden Niederschläge untersucht und dabei festgestellt, daß das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3$ in ihnen sich stetig ändert und zwar nach einer Exponentialgleichung des p_H-Wertes der Mutterlauge. Bei $p_H > 7{,}7$ ist der Niederschlag sulfatfrei. Wenn die Azidität der Lauge größer ist als $p_H = 5{,}6$, so sollen nach Krause in den Niederschlägen basische Sulfate vorhanden sein. Aus Gleichgewichtsuntersuchungen haben Cameron und Robinson[477]) geschlossen, daß bei 25° überhaupt bestimmte basische Sulfate nicht neben Lösung auftreten können und

ähnlich haben sich für 18° auch Applebey und Wilkes[813]) geäußert, doch stehen diesen Befunden die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Tatsachen gegenüber.

Kristallisierte basische Ferrisulfate. Als gesichert kann man die Existenz der kristallisierten basischen Ferrisulfate betrachten, in denen das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3 = 2 : 5$ oder $1 : 2$ oder $3 : 4$ ist; wahrscheinlich ist auch die Existenz einer Verbindung mit $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 1$.

$2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot aq = Fe_4O(SO_4)_5 \cdot aq$.

Das Salz **$2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17—18\,H_2O$** findet sich als Mineral Copiapit. Über den Wassergehalt der Verbindung bestehen Meinungsverschiedenheiten. Posnjak und Merwin[811]) fanden in künstlich hergestellten Kristallen 17 Mole Wasser, für natürlich vorkommende Copiapite werden meist 18 Mole angegeben[644, 742]), andere Autoren nehmen aber 19[505, 883]) oder 16[272]) Mole Wasser an.

Die Bildung des Salzes wurde zuerst von Recoura[443]) beobachtet, als er eine konzentrierte Ferrisulfatlösung längere Zeit sich selbst überließ oder ihr durch Überschichten mit Aceton Wasser entzog. Recoura schrieb dem Salz allerdings die Zusammensetzung $7\,Fe_2O_3 \cdot 18\,SO_3 \cdot aq$ zu, statt $7\,Fe_2O_3 \cdot 17{,}5\,SO_3\,aq$, wie es die obige Formel verlangt. (Über eine Nachprüfung der Versuche von Recoura, die zu ganz abweichenden Ergebnissen führte, vgl. Applebey und Wilkes[813])). Die richtige, mit dem natürlichen Copiapit übereinstimmende Zusammensetzung des aus konzentrierten Ferrisulfatlösungen sich abscheidenden Salzes wurde von Scharizer[478, 540, 644]) erkannt. Nach Posnjak und Merwin[811]) ist das Salz neben Lösungen bis etwa 90° beständig (siehe S. B 326). In Fig. B 121 entspricht GQPRF dem Existenzgebiet des Copiapits; seine Lösungsisotherme von 25° haben Wirth und Bakke[675]) bestimmt; s. S. B 322.

Der natürliche oder künstliche Copiapit bildet gelbgefärbte, meist sehr kleine tafelförmige rhombische Kristalle.

Die Brechungszahlen für das Natriumlicht betragen nach Posnjak und Merwin:

$$n_\alpha = 1{,}531, \quad n_\beta = 1{,}546, \quad n_\gamma = 1{,}597.$$

Weitere nahezu übereinstimmende Messungen der Brechungszahlen vgl. Manasse[694]), McCaughey[742]), Larsen[792]), Walker[814]), Ford[884]).

Im Exsikkator über Schwefelsäure gibt der Copiapit allmählich bis zu 10 Proz. Wasser ab. Beim Erwärmen auf 60° werden nach Scharizer[644, 1020]) annähernd 5 Mole Wasser abgegeben. Bei 90° entweicht ein weiteres Mol, bei 104° schmilzt die Substanz in ihrem Kristallwasser und bläht sich bei 112° stark auf. Bei etwa 116° entweichen weitere 6 Mole Wasser, bis 200° noch zwei Mole und die restlichen 2 Mole über 200°. Scharizer sieht diese 2 Mole als Konstitutionswasser an.

Nach Scharizer soll aus einer Ferrisulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur noch ein zweites basisches Salz kristallisieren, für welches er die Formel $3\,Fe_2O_3 \cdot 8\,SO_3 \cdot 27\,H_2O (Fe_2O_3 : SO_3 = 2 : 5{,}3)$ annimmt und das er β-Copiapit nennt. Wirth und Bakke[675]) glaubten die Angaben Scharizers bestätigen zu können (vgl. S. B 323), doch sind aus ihren Bestimmungen (bei 25°) triftige Gründe nicht ersichtlich; vielmehr scheint der β-Copiapit ein Gemisch von Copiapit und $Fe_2(SO_4)_3 \cdot aq$ zu sein, jedenfalls konnten Posnjak und Merwin[811]) oberhalb 50° keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Scharizers β-Copiapit finden.

$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot aq = Fe_2O(SO_4)_2 \cdot aq$.

Das Hydrat **$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$** wurde von Posnjak und Merwin[811]) im Gebiet VUTSRPO — also oberhalb 75° — (Fig. B 121) kristallisiert erhalten (vgl. S. B 326).

Das orangegelbe Salz tritt in faserigen oder prismatischen Kristallen des rhombischen Systems auf. Die Brechungsexponenten für das Natriumlicht sind $n_\alpha = 1{,}783$, $n_\beta = 1{,}804$, $n_\gamma = 1{,}918$. Ein von Maus[11]) aus stark basischen Ferrisulfatlösungen erhaltenes amorphes Produkt derselben Zusammensetzung dürfte mit dem kristallisierten Hydrat nichts zu tun haben.

Das Hydrat $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O}$ wurde von Posnjak und Merwin[811]) aufgefunden. Es ist neben Lösungen im Gebiet FESR (Fig. B 121) bei Temperaturen zwischen weniger als 50—100° beständig (vgl. S. B 326). Schwachgelbe monokline Kristalle mit den Brechungsindizes für die Na-Linie:

$$n_\alpha = 1{,}588,\ n_\beta = 1{,}678;\ n_\gamma = 1{,}749.$$

Das Hydrat $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 7\,H_2O}$ findet sich in der Natur als Amarantit[262]). Es kristallisiert in kleinen Nadeln oder Säulen des triklinen Systems, die braunrot bis orangerot gefärbt sind. Brechungsindizes:

$$n_\alpha = 1{,}51,\ n_\beta = 1{,}605,\ n_\gamma = 1{,}611$$ (Larsen[792])).

Bei 100° verliert es 3 Mole Wasser, bei 200° weitere 3 Mole, über 300° wird es wasserfrei[1020]) (vgl. auch [262, 272, 273])). Scharizer[1020]) betrachtet ein Mol Wasser als Konstitutionswasser und schreibt daher die Formel:

$$[(OH)Fe]_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O.$$

Das Hydrat $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 8\,H_2O}$ findet sich natürlich als Castanit. Große kastanienbraune Kristalle.

Das Hydrat $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 10(11)\,H_2O}$ findet sich in der Natur als Fibroferrit in faserigen, farblosen bis blaßgelben, wahrscheinlich monoklinen Kristallen. Die Brechungsindizes für Natriumlicht sind:

n_α	n_β	n_γ	
1,568	—	1,530	Manasse[694])
1,525	—	1,565	Larsen[792])
1,533	1,534	1,575	Larsen[792])
1,518	1,518	1,561	Walker[814])

Nach Scharizer[1020]) verlieren die Kristalle bei 85° 7 Mole Wasser, bei 170° weitere 3 Mole und bei 175° das restliche Mol. Dieses wird als Konstitutionswasser angesehen und die Formel daher geschrieben:

$$[(OH)Fe]_2(SO_4)_2 + 10\,H_2O.$$

Das Hydrat $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 15\,H_2O}$ wurde von Meister[185]) in einer Eisenbeize in Form von großen hyazinthroten durchsichtigen monoklinen Kristallen beobachtet, die an der Luft rasch verwittern.

$3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot aq = Fe_6O_5(SO_4)_4 \cdot aq.$

Die Verbindung $\mathbf{3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O}$ kommt natürlich als Karphosiderit[12]) und als Borgströmit[756]) vor.

Athanasesco[240]) erhielt das Salz beim Erhitzen einer 25 proz. Ferrisulfatlösung auf 150°. Nach Posnjak und Merwin[811]) ist es im Gebiet ESTBD (Fig. B 121) neben Lösungen beständig von Zimmertemperatur bis gegen 170° (vgl. S. B 326). Das Salz bildet hellgelbe rhomboedrische Kristalle, die leicht bis zu 1 mm Länge erhalten werden. Die Brechungsindizes für das Natriumlicht sind: $n_\omega = 1{,}816$, $n_\varepsilon = 1{,}728$.

Die Verbindung $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot SO_3}$ kommt mit 2 Molen Wasser als Utahit (orangegelb rhomboedrisch), mit 15 Molen Wasser als Planoferrit (gelb bis braun, rhombisch) vor.

Saure Ferrisulfate, Ferrischwefelsäuren.

Die Verbindung $\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot aq}$, das sog. Ferritetrasulfat tritt in zwei durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Formen auf, nämlich als $Fe_2O_3 \cdot 4\ SO_3 \cdot 3\ H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 4\ SO_3 \cdot 9\ H_2O$.

$\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O}$ wurde von Scharizer[791]) aus Ferrisulfatlösungen mit mindestens 66,5 Proz. freier Schwefelsäure bei Temperaturen über 100° kristallisiert erhalten. Bei 25° beginnt nach der Löslichkeitsisotherme von Wirth und Bakke[675]) (Fig. B 116) ihr Existenzgebiet bei b, also bei etwa 35 Proz. freier H_2SO_4. Nach Posnjak und Merwin[811]) ist die Verbindung im Gebiet LNMJK (Fig. B 121) mit Lösungen von Zimmertemperatur an bis gegen 140° beständig (vgl S. B 326).

Scharizer erhielt das Salz in tafelförmigen, wahrscheinlich rhombischen Kristallen von blaßroter Farbe. Nach Posnjak und Merwin bildet es dünne Nadeln.

$\mathbf{Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O}$*) findet sich in der Natur als Rhomboklas[280]). Künstlich wurde das Salz nahezu gleichzeitig von Scharizer[404]) und Recoura[413a]) dargestellt. Es kristallisiert nach Scharizer beim Verdunsten von Ferrisulfatlösungen, die auf 1 Fe_2O_3 4 SO_3 enthalten. Am einfachsten erhält man es nach Recoura, wenn man eine konzentrierte Ferrisulfatlösung mit etwa 3—6 Molen H_2SO_4 auf 1 Mol Sulfat versetzt. Die zunächst braune Ferrisulfatlösung entfärbt sich allmählich und es fällt um so rascher, je stärker sauer die Flüssigkeit ist, das gesamte Eisen in Form der Verbindung aus. Weitere Darstellungsmethoden vgl. Komar[460]), Weinland, Ensgraber[629]). Bemerkenswert ist, daß das Salz auch aus Ferrisulfatlösungen, die mit kochender Salzsäure versetzt wurden, nach dem Abkühlen kristallisiert. Chrom- und Aluminiumsulfatlösungen liefern unter diesen Umständen Chlorosulfate (vgl. [405, 413a])). Über die Löslichkeitsisotherme siehe Fig. B 116 von Wirth und Bakke[675]).

Nach Posnjak und Merwin[811])) ist das Salz im Gebiet MHJ (Fig. B 121, S. B 327) in Berührung mit gesättigten Lösungen von Zimmertemperatur bis gegen 140° beständig. Nach Scharizer[791]) kann die Verbindung neben einer Mutterlauge existieren, die kein Eisen, aber bis zu 66,5 Proz. Schwefelsäure enthält.

Das Salz kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln oder Tafeln, die nach Scharizer dem monoklinen, nach Posnjak und Merwin dem rhombischen System angehören. Es ist farblos, in dicken Schichten blaßviolett und stark doppelbrechend. Die Brechungsexponenten für das Natriumlicht wurden von Scharizer[791]) zu $n_\beta = 1{,}551$, $n_\gamma = 1{,}650$ bestimmt, Posnjak und Merwin[811]) fanden:

$$n_\alpha = 1{,}533;\ n_\beta = 1{,}550,\ n_\gamma = 1{,}635.$$

An feuchter Luft zerfließt das Salz und ist demnach in Wasser sehr leicht löslich. In der Lösung ist es hydrolytisch gespalten. Man erhält daher beim Eindampfen der Lösung immer zuerst den Copiapit (S. B 317), der sich erst, wenn die Mutterlauge fast vollständig verschwunden ist, in das Tetrasulfat umwandelt[791]). In Alkohol löst sich das Salz langsam auf[404, 675]). Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der wäßrigen Lösung beträgt 78,2, sie ist gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen von Schwefelsäure und Ferrisulfatlösungen entsprechender Konzentration. Aus der wäßrigen Lösung fällt Bariumchlorid selbst bei 0° das gesamte Sulfat (Recoura[413a])).

---

*) Cameron und Robinson[477]) geben dem Salz die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 4\ SO_3 \cdot 10\ H_2O$, Hoffmann[695]) schreibt dem sauren Ferrisulfat, das sich aus den technischen Schwefelsäuren abscheidet, die Formel $Fe_2O_3 \cdot 4\ SO_3 \cdot 8\ H_2O$ zu.

Im Exsikkator über Schwefelsäure verliert die Verbindung etwa 5 Mole Wasser[675]). Beim Erhitzen auf 60—100° werden nach Scharizer[791]) und Recoura[413a]) 6 Mole Wasser abgespalten, nach Wirth und Bakke[675]) jedoch nur 5. Die restlichen 3 bzw. 4 Mole Wasser werden gleichzeitig mit 1 Mol SO_3 bei 128—135° abgegeben und es hinterbleibt wasserfreies Ferrisulfat. Nach Scharizer erfolgt die Abgabe des restlichen Wassers in 2 Stufen, indem sich zunächst die Verbindung $Fe[SO_4][SO_4H]$ bildet, die erst sekundär unter Wasser- und SO_3-Verlust in das neutrale Sulfat übergeht (vgl. auch [460])).

Konstitution: Die Tatsache, daß das Ferritetrasulfat leicht einen Äthylester bildet (vgl. unten) veranlaßte schon Recoura[413a]) das Salz als zweibasische Ferrischwefelsäure anzusehen. Da sie beim Entwässern 3 Mole Wasser fest zurückhält, stellte er folgende Konstitutionsformel auf: $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O + 6\,H_2O$.

Eine ähnliche Formel, nämlich $(HO){-}Fe\langle{}^{SO_4H}_{SO_4H} + 3\,aq$ nimmt Scharizer an. Die Verbindung $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O$ (siehe oben) würde demnach die wasserfreie Ferrischwefelsäure darstellen. Weinland und Ensgraber[629]) sehen die Verbindung als Disulfatoferrisäure $[Fe(SO_4)_2]H \cdot 4\,H_2O$ an, deren Anion $[Fe(SO_4)_2]'$ sie wasserfrei formulieren, da ein Ammoniumsalz der Säure (siehe S. B 335) wasserfrei kristallisiert.

Ferripyrosulfat, $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 = Fe_2(SO_4)_2S_2O_7$, soll sich nach Hoffmann[695]) bei der Konzentration der technischen Schwefelsäure neben sauren Ferrisulfaten abscheiden. Farbloses Salz, in Wasser unlöslich, in Salzsäure schwer löslich. Durch Wasser wird es allmählich in Ferrisulfat und Schwefelsäure übergeführt.

Die **Äthylverbindung der Ferrischwefelsäure, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot SO_4(C_2H_5)_2 \cdot 4\,H_2O$** wurde von Recoura[413a]) durch Lösen von Ferrischwefelsäure in kochendem Alkohol und Verdunsten der Lösung nach mehrmonatigem Stehen im trockenen Vakuum erhalten. Gelbe leicht zerreibliche Masse, die sich in Wasser unter Zersetzung in Ferrisulfat, Äthylschwefelsäure und Alkohol löst.

Ein stärker saures Ferrisulfat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 6\,SO_3 \cdot 11\,H_2O$ wurde von Hoffmann[695]) in den Krusten und Schlämmen der Kammerschwefelsäure nachgewiesen. Grauweiße hygroskopische Masse.

System Fe_2O_3—SO_3—H_2O.

Die Gleichgewichtsverhältnisse in dem obigen System wurden wiederholt untersucht. Cameron und Robinson[477]), sowie Wirth und Bakke[675]) arbeiteten bei 25°, Applebey und Wilkes[813]) bei 18° und 25°; Posnjak und Merwin[811]) schließlich dehnten ihre Versuche auf den Bereich zwischen 50° und 200° aus. Die Untersuchungen der genannten Autoren führten teilweise zu recht widersprechenden Ergebnissen. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die gesättigten Ferrisulfatlösungen zähe syrupöse Flüssigkeiten sind, in welchen Kristallisationen, Umwandlungen usw. sich außerordentlich langsam vollziehen. Die Einstellung der Gleichgewichte dauert daher besonders bei niederer Temperatur sehr lange, und man ist in manchen Fällen selbst nach wochen- und monatelangem Schütteln der festen Phase mit der Lösung nicht sicher, ob das angestrebte Gleichgewicht eingetreten ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Bestimmung der Zusammensetzung der Bodenkörper. Diese lassen sich von der Mutterlauge durch Waschen mit Wasser, Alkohol oder dergleichen nicht befreien, da meist sofort hydrolytische

Zersetzung eintritt. Man ist also gezwungen, die Stoffe mit der anhängenden Mutterlauge zu analysieren und die Zusammensetzung nach der bekannten Restmethode Schreinemakers[298]) zu ermitteln. Das Verfahren führt zu genauen Resultaten, wenn ein homogener Bodenkörper vorliegt. Besonders bei niederer Temperatur und in stark basischem Gebiet ist es jedoch kaum möglich, kristallisierte Bodenkörper zu erhalten; für amorphe Niederschläge hat man aber kein Mittel, die Einheitlichkeit festzustellen. Die meisten Autoren — außer Posnjak und Merwin — versäumten übrigens, die kristallisierten festen Phasen auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen, was ebenfalls zu Fehlschlüssen führen kann. Posnjak und Merwin, die bei höheren Temperaturen arbeiteten, ließen die Lösungen mit den festen Phasen in zugeschmolzenen Röhren, wenn irgend möglich, so lange in Berührung, bis Kristallisation eingetreten war und die mikroskopische Prüfung auf Homogenität durchgeführt werden konnte.

Isotherme von 18⁰: Die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche von Applebey und Wilkes[813]) sind in Fig. B 115 dargestellt.

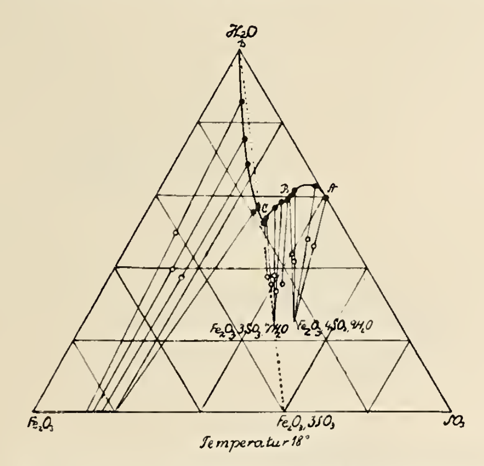


Fig. B 115. Isotherme von 18⁰ im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O nach Applebey und Wilkes[813]).

In stark saurer Lösung längs des Kurvenstückes AB ist das Tetrasulfat $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ der stabile Bodenkörper. Im Umwandlungspunkt B hat die Lösung die Zusammensetzung: 9,6 Proz. Fe_2O_3, 31,9 Proz. SO_3, 58,5 Proz. H_2O. BC ist die Löslichkeitskurve des normalen Ferrisulfates, das nach Applebey und Wilkes als 7-Hydrat vorliegt. Tatsächlich dürfte es sich um das 9-Hydrat handeln (siehe unten). Im Punkt C hat die Lösung die Zusammensetzung 18,7 Proz. Fe_2O_3, 29,6 Proz. SO_3, 51,7 Proz. H_2O. In den schwach sauren Lösungen mit einem Gehalt von weniger als 29,6 Proz. SO_3 ändert sich die Zusammensetzung der amorphen Bodenkörper kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Lösung. Der Bodenkörper besteht hier sehr wahrscheinlich aus festen Lösungen basischer Ferrisulfate.

Isotherme von 25⁰: Für die Gleichgewichte bei 25⁰ scheint die Untersuchung von Wirth und Bakke[675]) den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten zu kommen. Die Umwandlungen in dem in Rede stehenden System sollen daher zunächst an Hand der Versuchsergebnisse dieser Forscher, die in der folgenden Tabelle und in Fig. B 116 dargestellt sind, besprochen werden. Auf die Ergebnisse der anderen Autoren wird anschließend kurz hingewiesen.

Zusammensetzung der Ferrisulfatlösungen bei 25° nach Wirth und Bakke.[675])

Bezeichnung des Punktes in Fig. B 116	Gewichtsprozente der Lösung			Molverhältnis	Bodenkörper
	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3 : SO_3$	
a_1	—	71,2	28,8	—	Tetrasulfat 3aq?
a_2	0,2	56,8	42,9	1 : 471	„ 3aq
b	3,5	34,0	62,5	1 : 19	Tetrasulfat 3aq + Tetras. 9aq?
c	9,4	31,5	59,1	1 : 6,7	Tetrasulfat 9aq + Trisulfat 9aq
d	13,7	31,8	54,5	1 : 4,6	Tetrasulfat 9aq + Copiapit metastabil
e	20,2	31,3	48,5	1 : 3,1	Tetrasulfat 9aq metastabil
f	16,1	28,0	56,0	1 : 3,5	Trisulfat + Copiapit
g	19,1	26,8	54,1	1 : 2,8	Copiapit
h	20,6	27,1	52,3	1 : 2,6	Copiapit + feste Lösungen?
i	19,7	22,1	58,3	1 : 2,2	Feste Lösungen?
k	5,8	7,4	86,8	1 : 2,5	„ „
l	17,9	23,5	58,6	1 : 2,6	$Fe(OH)_3$ + etwas basisches Salz
m	5,9	7,8	86,2	1 : 2,6	„ „ „ „

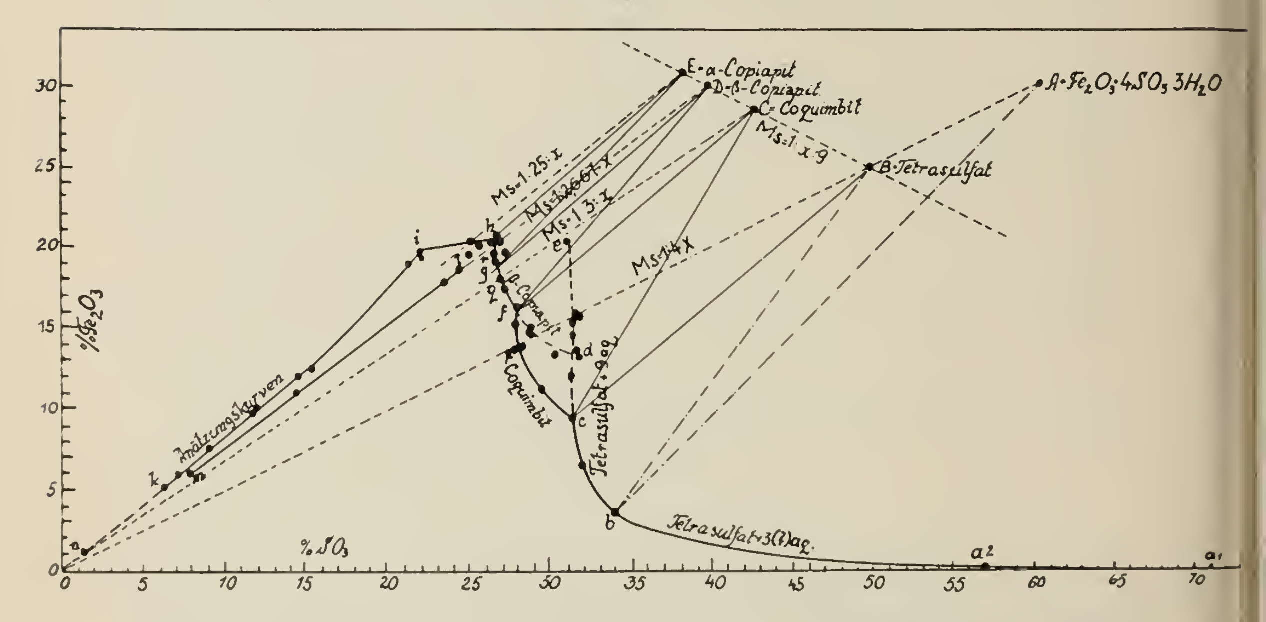


Fig. B 116. Isotherme von 25° im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O nach Wirth und Bakke[675]).

a_1 a_2 b c d e stellt die Löslichkeitskurve des Tetrasulfates dar (vgl. S. B 319). Die Löslichkeit nimmt mit steigender Schwefelsäurekonzentration rasch ab und sinkt bei etwa 60 Proz. SO_3 auf Null. Der Bodenkörper besteht in den stark sauren Lösungen (a_1 a_2 b) wahrscheinlich aus $Fe_2O_3 \cdot 4\ SO_3 \cdot 3\ H_2O$, in den schwächer sauren Lösungen (b c d) aus $Fe_2O_3 \cdot 4\ SO_3 \cdot 9\ H_2O$. Der Punkt b stellt wahrscheinlich den Knickpunkt dar, bei dem die beiden Hydrate des Tetrasulfates nebeneinander beständig sind. Bei c schneidet die Tetrasulfatkurve jene des Ferrisulfat-9-Hydrates, sie läßt sich aber bis d und e weiter verfolgen und von c—e ist das Tetrasulfat-9-Hydrat metastabil.

Längs des Kurvenstückes c p f, das begrenzt ist durch die Molverhältnisse der Lösung $Fe_2O_3 : SO_3$ gleich 1 : 6,7 (c) und 1 : 3,5 (f) ist das Ferrisulfat-9-Hydrat

beständig. An die Löslichkeitslinie c p f des normalen Sulfates schließt sich die stabile Löslichkeitslinie f q g r h des Copiapits an, die jedoch eine metastabile Fortsetzung f d besitzt, so daß in d Copiapit neben Tetrasulfat (beide metastabil) bestehen können. Da Wirth und Bakke in Übereinstimmung mit Scharizer, wie früher bereits erwähnt (S. B 317), neben dem gewöhnlichen (α-) Copiapit ($2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot aq$) noch einen β-Copiapit ($3\,Fe_2O_3 \cdot 8\,SO_3 \cdot aq$) annehmen, so betrachten sie — wie auch die Figur darstellt — d f g als Löslichkeitslinie des stärker sauren β-Copiapits, während g r h dem α-Copiapit angehören soll. Ein Knick bei g ist nicht vorhanden, und da auch Posnjak und Merwin den β-Copiapit nicht auffinden konnten und Wirth und Bakke die Einheitlichkeit der Bodenkörper nicht geprüft haben, so darf man wohl annehmen, daß die gesamte Löslichkeitslinie d f q g r h dem Copiapit ($2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot aq$) zuzuordnen ist, und daß der sogenannte β-Copiapit als $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot aq$ mit Beimischung von $Fe_2(SO_4)_3$ zu betrachten sei. Hiernach wäre die Figur zu berichtigen.

Bei den folgenden Kurvenstücken h i k, die Molverhältnissen $Fe_2O_3 : SO_3$ von weniger als 1 : 2,6 entsprechen, konnte Zusammensetzung und Art des Bodenkörpers nicht mehr festgestellt werden. Die hierher gehörigen Lösungen waren nicht zum Kristallisieren zu bringen, sie erstarren vielmehr zu einem durchsichtigen braunen Glas. Es wird vermutet, daß der Bodenkörper aus festen Lösungen verschiedener basischer Salze besteht. Der Punkt i wurde erhalten, indem man stark basisches Ferrisulfat (dargestellt durch Fällung von Ferrisulfatlösung mit unzureichenden Mengen Ammoniak) mit Lösungen von normalem Ferrisulfat verschiedener Konzentration anätzte. Diesem Punkte, also einem Molverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 2{,}254$, entspricht die am stärksten basische Lösung, die auf diesem Wege überhaupt hergestellt werden kann. Die noch stärker basischen Lösungen längs der Kurve i k wurden durch Versetzen von Eisensol mit Ferrisulfat erhalten. Die Anätzungskurve stellt wahrscheinlich keine wahre Löslichkeitskurve dar, denn durch Behandeln von Ferrisulfat mit Ferrihydroxyd erhält man geringere Löslichkeiten (l, m). Die erreichten „Löslichkeiten" sind in diesem Bereich also eine Funktion der Zeit und der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials.

An Hand der Löslichkeitskurven ergibt sich folgendes über den Kristallisationsvorgang von Ferrisulfatlösungen bei 25°: Dampft man eine Lösung von Ferritetrasulfat ($Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 4$) ein, so scheidet sich bei p normales Salz aus, bei weiterer Kristallisation wird die Lösung immer saurer und bewegt sich von p nach c, wo sich Tetrasulfat ausscheidet. Ist c erreicht, so wird die Lösung durch weiteres Auskristallisieren der Sulfate nicht mehr saurer, sondern der Überschuß an freier Säure wandelt den Coquimbit (S. B 310) in Tetrasulfat um. Da von vornherein nicht mehr SO_3 zugegen war, als dem Tetrasulfat entspricht, so hat der Umwandlungsvorgang ein Ende, wenn die Flüssigkeit gerade ausgetrocknet ist.

Eine Lösung von normalem Ferrisulfat ($Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3$) scheidet im Punkt q anfangs Copiapit (S. B 317) aus, bis der Punkt f erreicht ist. Hier findet eine vollständige Umwandlung in Coquimbit statt. Lösungen, deren Molverhältnis zwischen 1 : 3 und 1 : 4 liegt, scheiden zunächst, je nachdem die Acidität größer oder geringer ist, als dem Punkt f entspricht, Coquimbit oder Copiapit aus. Trocknet man die Lösungen bei 25° ein, so entsteht auf jeden Fall eine Mischung von Coquimbit und Tetrasulfat, sobald Gleichgewicht eingetreten ist. Lösungen, deren Molverhältnis größer ist als 1 : 4 liefern beim Eintrocknen Gemische von Tetrasulfat mit freier Schwefelsäure. Diese Betrachtungen gelten aber nur für den Fall, daß die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet wird. Das Gleichgewicht wird aber, wie schon oben gesagt wurde, nur sehr langsam erreicht und zwar um so langsamer, je weniger sauer die Flüssigkeit ist.

Aus den Löslichkeitskurven ist ferner ohne weiteres zu entnehmen, in welcher Richtung die einzelnen Ferrisulfate durch Wasser zersetzt werden, ebenso läßt sich die Konzentration der Schwefelsäure ermitteln, in der sich die Salze ohne Zersetzung lösen.

Cameron und Robinson fanden bei ihren Löslichkeitsversuchen nur zwei definierte Bodenkörper, nämlich das Tetrasulfat und das normale Sulfat. Sie nehmen an, daß beide in Form der 10-Hydrate zugegen sind, was aber nach den Untersuchungen von Wirth und Bakke, Scharizer[540]), Posnjak und Merwin[811]) nicht richtig sein dürfte. Das Tetrasulfat soll in Lösungen mit mehr als 28 Proz.

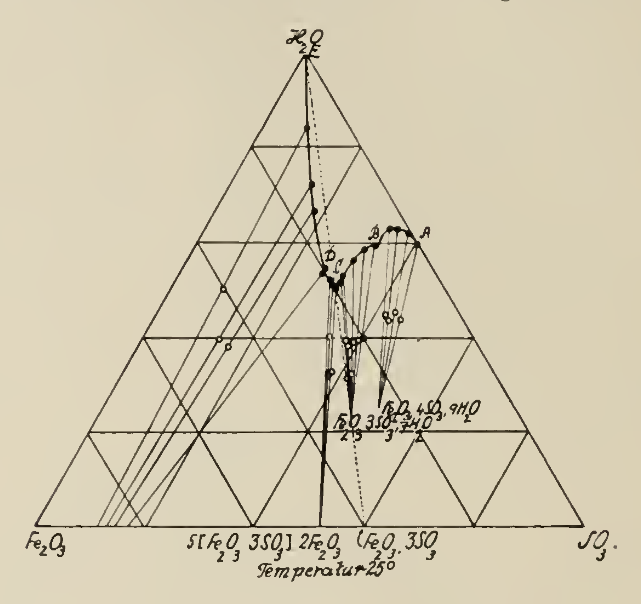


Fig. B 117. Isotherme von 25° im System Fe_2O_3—SO_3—H_3O nach Applebey und Wilkes[813]).

SO_3 stabil sein, das Trisulfat zwischen 25 und 28 Proz. SO_3 (gegenüber 28—31,5 Proz, SO_3 bei Wirth und Bakke). In Lösungen, die weniger als 25 Proz. SO_3 enthalten. bilden nach Cameron und Robinson feste Lösungen basischer Salze den Bodenkörper.

Die von Applebey und Wilkes festgestellte Isotherme von 25° ist in Fig. B 117 abgebildet. Es werden drei definierte Bodenkörper angenommen, nämlich das Tetrasulfat $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$, das normale Sulfat $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 7\,H_2O$ und ein basisches Salz, dem die Formel $5\,(Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3)\,2\,Fe_2O_3$ zugeteilt wird, das aber mit dem Copiapit (vgl. S. B 317) identisch sein dürfte. Bei dem normalen Sulfat handelt es sich wahrscheinlich auch nicht um das 7-Hydrat, sondern um das 9-Hydrat.

In den Umwandlungspunkten haben die Lösungen folgende Zusammensetzung:

Punkt	Gewichtsprozent der Lösung			Bodenkörper
	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	
B	7,0	32,1	60,0	Tetrasulfat + Trisulfat
C	17,5	30,0	52,6	Trisulfat + basisches Salz
D	20,0	29,2	50,8	Basisches Salz + feste Lösungen

In den schwach sauren Lösungen sind feste Lösungen wechselnder Zusammensetzung die Bodenkörper.

Untersuchungen im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O bei 25° hat auch Scharizer[540]) ausgeführt.

Die Isothermen oberhalb 50°.

Posnjak und Merwin[811]) bestimmten die Isothermen im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O bei 50°, 75°, 110°, 140° und 200°. Die Verhältnisse liegen hier viel komplizierter als bei niederen Temperaturen, da allein elf verschiedene Bodenkörper vor-

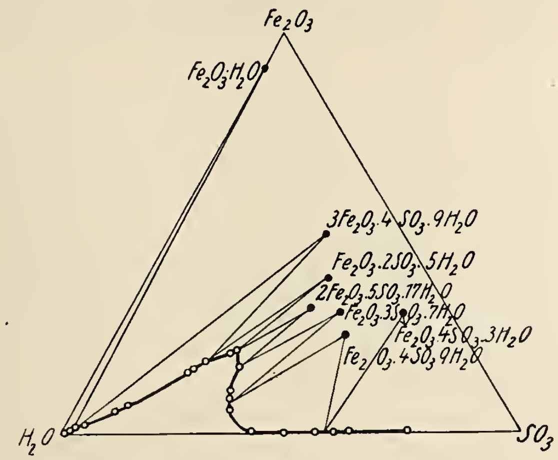


Fig. B 118. Isotherme von 50° im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O nach Posnjak und Merwin[811]).

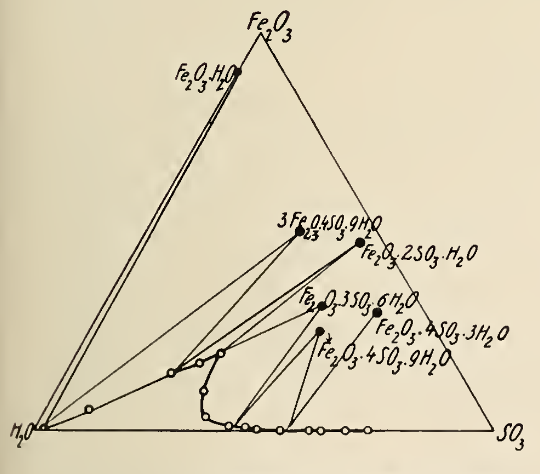


Fig. B 119. Isotherme von 110° im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O nach Posnjak und Merwin[811]).

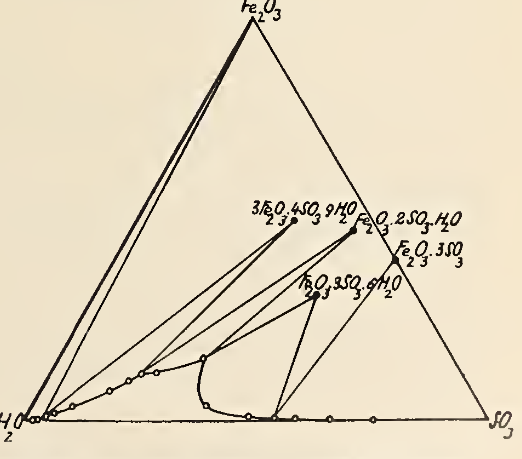


Fig. B 120. Isotherme von 140° im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O nach Posnjak und Merwin[811]).

kommen. Die Umwandlungspunkte der bei den einzelnen Temperaturen beständigen Bodenkörper sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, die Isothermen für einzelne Temperaturen sind in den Figg. B 118, 119, 120 wiedergegeben.

Quadrupelpunkte im System Fe_2O_3—SO_3—H_2O nach Posnjak und Merwin.

Isotherme bei	Zusammensetzung der Lösung in Proz. Fe_2O_3	SO_3	H_2O	Bodenkörper
200°	0,63	5,58	93,79	Fe_2O_3 und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$
	1,5	50,5	48,0*)	$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$
140°	0,8	3,5	95,7*)	Fe_2O_3 und $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$
	11,5	19,0	69,5*)	$3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$
	15,5	31,5	53,0*)	$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$
	0,64	53,31	46,05	$Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$
110°	0,08	0,83	99,09	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ und $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$
	14,31	22,71	62,98	$3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$
	20,0	31,0	49,0*)	$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$
	1,0	43,0	56,0*)	$Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$
	0,3	56,0	43,7*)	$Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O$
75°	0,93	1,62	97,45	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ und $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$
	17,78	23,10	59,12	$3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$
	20,93	30,11	48,96	$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$ und $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$
	19,0	32,2	48,8*)	$2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 7\,H_2O$
	18,13	32,32	49,55	$Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 7\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$
	4,59	35,51	59,90	$Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$ und $Fe_2O_3\,4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$
	0,1	55,5	44,4*)	$Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O$
50°	1,44	2,30	96,26	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ und $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$(?)
	17,96	22,96	59,08	$3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$
	21,0	28,2	50,8*)	$Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$ und $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$
	16,78	30,72	52,50	$2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 7\,H_2O$
	7,5	33,0	59,5*)	$Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 7\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$
	0,7	57,0	42,3*)	$Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O$

Raummodell.

Fig. B 121 stellt die Abbildung eines Raummodelles dar, welches aus den experimentell festgestellten Isothermen bei 50°, 75°, 110°, 140° und 200° hergestellt wurde. Das Modell bildet ein dreikantiges Prisma, dessen Horizontalebenen Konzentrationsdiagramme (Isothermen) des Systems Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O in Dreieckskoordinaten darstellen, während die Temperaturachse senkrecht auf der Basisfläche steht. Die gekrümmten Linien, die dem Gleichgewicht zweier fester Phasen mit Lösung und Dampf entsprechen, sind die Verbindungen der Quadrupelpunkte bei den verschiedenen Temperaturen, ihre Schnittpunkte sind die Quintupelpunkte, wo 3 feste Phasen im Gleichgewicht sind mit derselben flüssigen und gasförmigen Phase. Diese letzten Punkte sind nicht experimentell festgestellt, sondern graphisch abgeleitet.

Die Beziehungen zwischen den festen Phasen ergeben sich wie folgt: Ferrioxyd-Monohydrat FeO·OH ist nur neben sehr verdünnten Lösungen beständig und sein Beständigkeitsfeld BCD wird mit zunehmender Temperatur kleiner, indem an seine Stelle bei höherer Temperatur im Gebiet UABT das Anhydrid Fe_2O_3tritt. Mit steigender SO_3-Konzentration treten an Stelle von FeO·OH und Fe_2O_3 als Bodenkörper basische Sulfate auf.

Die mit *) bezeichneten Zusammensetzungen sind aus den Löslichkeitsbestimmungen interpoliert, daher nur annähernd genau.

Das basische Salz $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ nimmt ein ausgedehntes Feld (TBDES) ein, das sich annähernd bis 170° (T) erstreckt, wo der invariante Punkt $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$, Fe_2O_3, $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$, Flüssigkeit und Dampf liegt; B (Fe_2O_3, $FeO \cdot OH$, $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$) liegt bei etwa 130°.

Anschließend an das Feld von $3\,Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ in Richtung zunehmenden Gehaltes an SO_3 liegen die Felder der basischen Salze $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$ (SEFR) und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$ (UTSRPOV). Der nonvariante Punkt S für die 3 basischen Salze liegt annähernd bei 110°.

An die Felder der basischen Salze mit dem Molverhältnis $1\,Fe_2O_3 : 2\,SO_3$ schließt bei niederen Temperaturen das Feld PRFGQ des basischen Salzes $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$ (Copiapit) an. Es ist bis annähernd 90° (P) beständig, bei welcher Temperatur es mit dem basischen Salz $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$ und dem normalen Salz $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$ koexistiert. Bei etwa 80° (R) koexistiert es mit den 2 basischen Salzen $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 5\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$.

Mit weiterer Steigerung des SO_3-Gehaltes der Lösung erscheinen die Felder der normalen Ferrisulfate. Das 7-Hydrat (QGH) ist bis etwa 75° (Q) beständig und koexistiert bei dieser Temperatur mit dem normalen 6-Hydrat und dem basischen Salz $2\,Fe_2O_3 \cdot 5\,SO_3 \cdot 17\,H_2O$. Das 6-Hydrat (NOPQH) ist bis etwa 160° (O) beständig, wo der Quintupelpunkt $Fe_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$, Lösung und Dampf liegt. Bei höherer Temperatur und in stark sauren Lösungen ist nur das Anhydrid des Ferrisulfates (Feld WVONL) beständig.

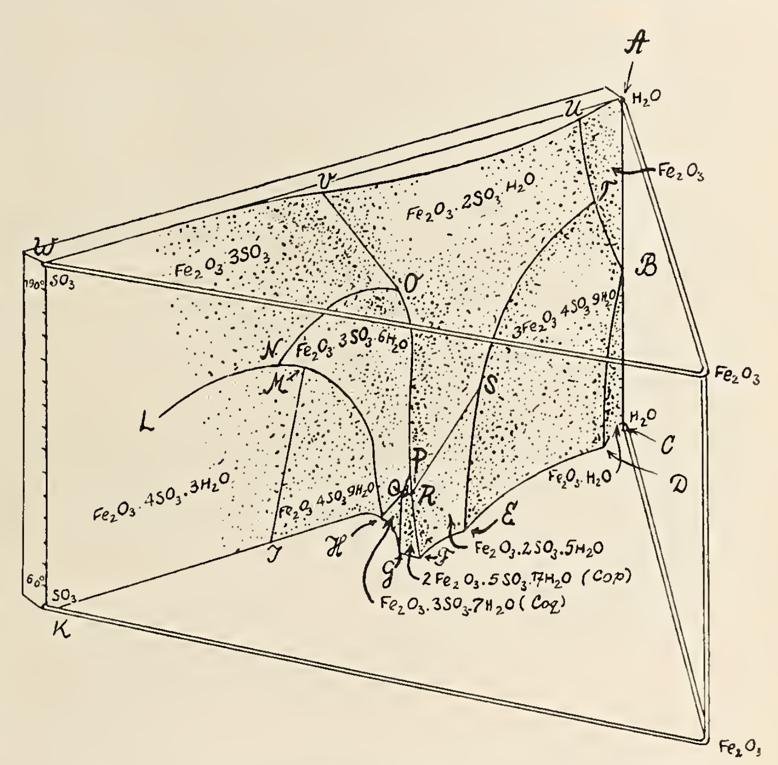


Fig. B 121. System Fe_2O_3—SO_3—H_2O bei 50—200°; Raummodell nach Posnjak und Merwin[811]).

Bei niederer Temperatur und in stark sauren Lösungen treten Ferritetrasulfat $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$ (Feld MHJ) und von 55 Proz. SO_3 an auch das Salz $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O$ (LMJK) auf. Die Temperaturen der invarianten Punkte in diesem Abschnitt sind: $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 7\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_3O$, Flüssigkeit und Dampf bei etwa 50° (H), $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_2O$, Flüssigkeit und Dampf bei etwa 130° (M) und $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$, $Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 3\,H_3O$, Flüssigkeit und Dampf bei etwa 135° (N).

Doppel- und Komplexsalze der Ferrisulfate.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Doppelsalzen sollen zunächst die Alaune und dann die wasserärmeren Doppelverbindungen behandelt werden.

Eisenalaune.

Vergleichende Übersicht.

Eisen-Kaliumalaun wurde zuerst 1819 von E. Mitscherlich [5b]) hergestellt und als Analogon des Aluminiumalauns nach Zusammensetzung und Kristallform erkannt.

Die Ferrialaune $Me^IFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ werden im allgemeinen dargestellt, indem man die Ferrisulfatlösung mit der Lösung des Alkalimetallsulfates mischt und bei niedriger Temperatur kristallisieren läßt. Man kann auch von Ferrosulfatlösung ausgehen und diese zunächst durch Salpetersäure zu Ferrisalz oxydieren. (Literatur s. Gm. Hdb (VI) III, S. 376 u. 386.) Howe und O' Neal [355]) wandten mit Erfolg die anodische Oxydation der Ferrosalzlösung an und stellten auf diesem Wege Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumalaun dar. Der Natriumalaun konnte nicht erhalten werden.

Die Ferrialaune der Alkalimetalle sind farblos bis schwach violett gefärbt. Nach Christensen [461]) rührt die Violettfärbung von einem geringen Gehalt an Manganisalz her. Bonnell und Perman [793]) fanden im Gegenteil, daß die farbige Form dem reinen Salz entspricht, die farblosen Kristalle aber Ferrihydroxyd in kolloider Form enthalten; das Hydroxyd wird beim Kochen der Alaunlösung in hinreichender Menge gebildet, um die Eigenfarbe des Salzes zu verdecken. Läßt man aus stark saurer Lösung kristallisieren, wo keine Hydrolyse stattfindet, so soll man stets die farbige Form erhalten (vgl. S. B 135). Nach Müller [885]) werden die violettgefärbten Alaune bei der Abkühlung auf —80° farblos. Beim Wiedererwärmen verwittern sie rasch.

Kristallform: Die Alaune kristallisieren im kubischen System in der Raumgruppe T_h^6 (Wyckoff [845]), Vegard und Esp [1073])). An dem Aufbau des Elementarwürfels sind 4 Moleküle $RFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ beteiligt. Die Kantenlänge des Elementarwürfels wurde von Vegard [743, 1073]) im Mittel zu 12,15 Å bestimmt. Die Fe-Atome und die Atome des einwertigen Metalls bilden ein Kochsalzgitter. Über die Anordnung der übrigen Atome gehen die Meinungen einzelner Forscher etwas auseinander. Die Angelegenheit läßt sich vorläufig nicht sicher entscheiden, da das Röntgenbild verschiedene Möglichkeiten offen läßt. In Fig. B 122 ist ein Achtel des Elementarwürfels nach der Annahme von Vegard und Esp [1073]) abgebildet.

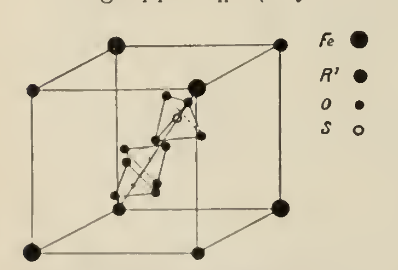


Fig. B 122. Raumgitter des Alaunkristalls nach Vegard und Esp [1073]).

Wie man sieht, befindet sich das S-Atom der SO_4-Gruppe auf der trigonalen Achse im Mittelpunkt eines kleinen Tetraëders, das aus den 4 O-Atomen gebildet wird. Eines von diesen O-Atomen ist ebenfalls auf der trigonalen Achse angeordnet, die 3 übrigen liegen in einer Ebene senkrecht zur Achse. Die 6 Sauerstoffatome des Kristallwassers, die sich innerhalb des betrachteten Achtels befinden, sind analog den 3 gleichwertigen O-Atomen der SO_4-Gruppe angeordnet, also zu je 3 in gleichseitigen Dreiecken senkrecht zur trigonalen Achse. Das SO_4-Tetraeder ist in

dichter Kugelpackung mit der Spitze gegen das dreiwertige Metall gerichtet, die 6 Sauerstoffatome des Wassers stehen ebenfalls in dichter Kugelpackung nächst dem einwertigen Metalle. Der übrigbleibende Raum wird von dem Wasserstoffatomen ausgefüllt.

Cork[1033e]) kommt auf einem von Vegard und Esp abweichenden Wege zu demselben Strukturmodell der Alaune. Etwas abweichende Ansichten wurden von Schaefer und Schubert[720]), Niggli[746a]), Brieger[744]), Wyckoff[845]) vertreten.

Physikalische Konstanten: In den nachfolgenden Tabellen sind einzelne physikalische Konstanten der Alaune, und zwar die *Dichten*, *Molekularvolumen*, *Brechungsexponenten und Dampfdrucke* angegeben.

	Kalium-	Rubidium-	Caesium- Alaun	Ammonium-	Thallium-	Beobachter
Spez. Gewicht	1,806a) 1,831b) 1,819–1,831d)	1,916a) 1,952c)	2,061a)	1,713a) 1,719b) 1,720–1,725d)	2,385a)	a) Soret[264a]) b) Topsoe u. Christiansen[182a]) c) Le Blanc u. Rohland[332]) d) Pettersson[191])
Molekularvolumen	551,4			559,4	568,2	Pettersson[191]) Ephraim u. Wagner[732])
Brechungszahl für D-linie	1,48169a) 1,4817b)	1,48234a) 1,48225c)	1,48378a)	1,48482a) 1,4854b) 1,485d)	1,52365a)	a) Soret[264a]) b) Topsoe u. Christiansen[182a]) c) Erdmann[312]) d) Müller[885])
„ F-linie	1,48939a)	1,49003a)	1,49136a)	1,49286a)	1,53284a)	

Dampfdruck p der Alaune.

Kaliumalaun[395a])	: t =	20° C					
	p =	10,9 mm Hg					
Rubidiumalaun[732])	: t =	25	33	41	48	56° C	
	p =	4	15	33	60	114 mm Hg	
Cäsiumalaun[732])	: t =	40	52	62	80	90° C	
	p =	18	56	140	369	535 mm Hg	
Ammoniumalaun[732])	: t =	25	33	41° C			
	p =	6	18	39 mm Hg			
Methylaminalaun[885])	: t =	22,5	25	30	35	40	42° C
	p =	4,5	7	14,5	25,1	39	47 mm Hg

Über die Brechungsexponenten von Gemischen von Ammoniumaluminium- und Ammoniumeisen-Alaun vgl. Müller[885]).

Die *wäßrige Lösung* der Alaune ist wie die des Ferrisulfates infolge Hydrolyse braun gefärbt und wird auf Zusatz von Schwefelsäure farblos. Aus den bei $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (S. B 333) mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich,

daß bei gewöhnlicher Temperatur die Hydrolyse langsam fortschreitet; daß auch der Rückgang der Hydrolyse langsam erfolgt, zeigen Beobachtungen Roses[90a]), wonach eine über 80° erhitzte Ferrialaunlösung nach Abkühlen erst nach längerer Zeit wieder Kristalle absetzt; es erinnert dies an das Verhalten der Chromialaunlösung (ds. Hdb. IV, 1, 2 S. 163). Bei der Diffusion der Eisenalaunlösungen durch eine Membran geht hauptsächlich das Alkalisulfat durch die Membran. V. d. Wall[172a]) ließ 2%ige Alaunlösungen bei 14—15° diffundieren und fand in der diffundierten Flüssigkeit einen Überschuß von 28,3% K_2SO_4 (bei Kaliumeisenalaun) bzw. von 26.6—27.7% $(NH_4)_2SO_4$ (bei dem Ammoniakalaun). (Vgl. auch [574b], [735b]).)

Konstitution: Nach Werner[646]) sind die Alaune als Doppelsalze aufzufassen, in denen das Eisen ebenso wie das zweite Metall ionogen gebunden ist. Er schreibt demnach die Konstitutionsformel $[Fe(OH_2)_{12}](SO_4)_2Me^I$ bzw. $[Fe(O_2H_4)_6](SO_4)_2 \cdot Me^I$. Vgl. auch [629]). Aus gewissen Eigenschaften der wäßrigen Lösung der Alaune hat man dagegen wiederholt geschlossen, daß das Eisen darin wenigstens zum Teil in Form von Komplexionen vorhanden sein müsse. Jones und Mackay[344]) fanden z. B., daß die Leitfähigkeit einer relativ konzentrierten Lösung des Eisenammoniumalauns kleiner ist als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten und kleiner als sich aus der Verminderung der Dissoziation durch die Anwesenheit gleichioniger Salze berechnen läßt. Auch die Gefrierpunktserniedrigung zeigt die gleiche Abweichung, sie ist um 10—11% kleiner als die Summe der Erniedrigungen durch die Komponenten. Hewitt und Mann[647]) schließen auf das Vorhandensein von Komplexionen der Zusammensetzung $[Fe(SO_4)_2]'$ daraus, daß der Eisenalaun mit Thiosulfat in wäßriger Lösung langsamer reagiert als z. B. Ferrichlorid. Doch werden ähnliche Verzögerungserscheinungen bei anderen Ferrireaktionen auch kolloidchemisch erklärt. (Vgl. z. B. Vorländer[648]).)

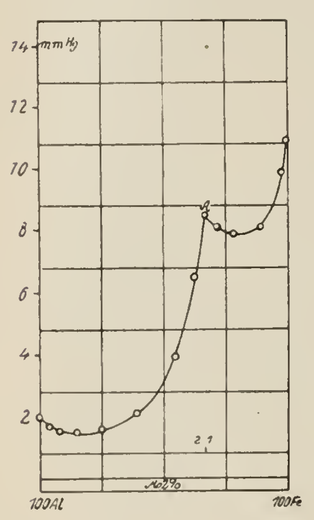


Fig. B 123. Dampfdruck der Mischkristalle von Kaliumeisenalaun und Kaliumaluminiumalaun nach Hollmann[395a]).

Die einzelnen Alaune.

Ferri-Kaliumalaun, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, bildet farblose (schwach violette) Oktaëder, die an der Luft alsbald oberflächlich zu einem gelbweißen Pulver verwittern. *Kristallstruktur, Dichte, Brechungsexponent*, s. S. B 329. Der Alaun schmilzt (inkongruent) nach Erdmann[312]) bei 33°, nach Locke[389a]) schon bei 28°; er kann daher nur bei niederer Temperatur kristallisiert erhalten werden. *Dampfdruck* s. S. B 329.

Hollmann[395a]) bestimmte die Dampfspannung der Mischkristalle von Kaliumeisen- und Kaliumaluminiumalaun bei 20°. Aus der Form der Kurve (Fig. B 123) schließt er, daß die Komponenten eine Doppelverbindung mit dem Molverhältnis 2 Eisenalaun : 1 Aluminiumalaun bilden.

Löslichkeit. 1 Teil Alaun löst sich nach Anthon[50]) in 5 Teilen Wasser von 12.5° C, was 8.6 g $KFe(SO_4)_2$ in 100 g Lösung entspricht. Die Lösungswärme von 1 Mol Alaun in 1000 Molen Wasser beträgt nach Favre und Valson[178]) — 16,0 kcal. bei 8—11°.

Dichte der Eisen-Kaliumalaunlösungen.

g $KFe(SO_4)_2$ in 100 g Lösung	d $^{17,5}/_{17,5}{}^0$ nach Franz[177])	d $^{15}/_{15}{}^0$ nach Gerlach[256])
2,854	1,0268	1,0250
5,708	1,0466	1,0507
8,561	1,0672	1,0773
11,415	1,0894	1,1050
14,269	1,1136	1,1340
17,123	1,1422	1,1645
19,976		1,1967

Über die Diffusion der Alaunlösung durch eine Membran s. S. B 330, über die Dilatationskurve der Alaunlösung s. S. B 313.

Über die Absorption von X-Strahlen durch die Lösung des Kalialauns vgl. [731]).

Bei etwa 80° zersetzt sich der Alaun nach Heintz[49]) zu $Fe_2(SO_4)_3H_2SO_4$ und einem basischen Salz 5 $K_2SO_4 \cdot Fe_6(SO_4)_7(OH)_4$ aq. (S. B 334).

Ferri-Rubidiumalaun, $RbFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$; *Dichte, Brechung, Dampfdruck* s. S. B 329. Le Blanc und Rohland[332]) verglichen die Refraktionen des festen Salzes und seiner Lösung:

Äquivalentrefraktion berechnet nach

	$\frac{n-1}{d} \cdot A$*)	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} A$
fest	33,95	20,07
Lösung	34,28	20,43

Der Alaun wird bei 48° gelblich und sintert. Er schmilzt (inkongruent) nach Erdmann[312]) bei 60°, nach Locke[389a]) bei 53°, nach Ephraim und Wagner[732]) bei 51,5°. In 100 cm³ Wasser lösen sich nach Locke[389a]) bei 25° 0,0293 Mole, bei 30° 0,0617 Mole des Salzes.

Ferri-Cäsiumalaun $CsFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$; *Dichte, Brechung, Dampfdruck* s. S. B 329. Beginnt bei etwa 66° zu sintern, schmilzt nach Erdmann[312]) bei 105°, nach Locke[389a]) bei 71°. In 100 cm³ Wasser lösen sich bei 25° 0,0045 Mole (= 2,69 g), bei 30° 0,0066 Mole (= 3,94 g), bei 35° 0,0099 Mole (= 5,91 g) bei 40° 0,0156 Mole (= 9,31 g) $CsFe(SO_4)_2$ 12 H_2O (Locke[389a])).

Ferri-Ammoniumalaun, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ kristallisiert in farblosen bis schwach violetten Oktaedern und Kombinationen mit Hexaedern. *Kristallstruktur, Dichte, Brechung, Dampfdruck* s. S. B 329. Er schmilzt bei etwa 39—41°, nachdem er sich schon bei 33° braun färbt [389a, 732]). Beim Erhitzen auf 150° verliert der Alaun 11½ Mole Wasser, bei 230° wird er wasserfrei[189a]). Im Vakuum über Schwefelsäure verliert er im Laufe mehrerer Monate 10 Mole Wasser [629]).

Magnetische Suszeptibilität. Finke[565]) bestimmte an einem Kristall die Volumenszuseptibilität nach verschiedenen Achsen und fand für $\varkappa \cdot 10^6$

|| 010: 74.9 || 100: 76.7 || 001: 82.1.

Für den *wasserhaltigen* Alaun liegen von sehr tiefen bis mittleren Temperaturen die folgenden Messungen der Massensuszeptibilität von Ishiwara (1914)[703])

*) A = ¼ $RbFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

und Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis[623c]) vor; die letzten sind mit * bezeichnet.

t°C =	— 258,4*	— 253*	— 196*	— 172.6	— 154.7	— 130	— 100.9
$\chi \cdot 10^6$ =	598	432	114.7	94.6	79.4	65.2	54.0
t°C =	— 69.1	— 25.7	+ 17*	+ 19			
$\chi \cdot 10^6$ =	45.2	37.4	30.4	30.6			

Für die Zahlen von K.—O. und Oo.[623c]) gilt die Formel χ (T + 0,3) = 0,00892 (Cabrera[990a])).

Den *wasserfreien* Alaun hat Ishiwara[703]) in einem weiten Temperaturbereich untersucht; er fand für $\chi \cdot 10^6$ bei — 178°: 151.9; bei + 28°: 50,5; bei 410°: 23; seine Zahlen werden ungefähr durch die Formel χ (T + 11,5) = 0,0159 dargestellt[990a]).

Aus Messungen an Lösungen berechneten (für Anhydrid) Liebknecht und Wills[370]) für 18° $\chi \cdot 10^6$ = 56.8; diese Zahl hat Ishiwara[703]) (für χ (Wasser) = — 0.72 × 10^{-6}) umgerechnet auf 54.5; sie würde für das Hydrat 29.4 liefern in Übereinstimmung mit Ishiwaras Messungen.

Nach Locke[389a, 407d]) lösen sich 0,1659 Mole $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 100 cm³ Wasser von 25°. Die *Lösungswärme* von 1 Mol Alaun in 1000 Molen Wasser beträgt nach Favre und Valson[178]) — 16,5 kcal bei 8—10°.

Lösungen von $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

Dichte der Ferri-Ammonium-Alaunlösung nach Gerlach[256])

g $NH_4Fe(SO_4)_2$ in 100 g Lösung =	2,76	5,52	8,28	11,04	13,80	16,56	19,32	22,08
d $^{15}/_{15}{}^0$ =	1,023	1,047	1,071	1,096	1,122	1,148	1,175	1,203

Für die *Gefrierpunkte* der Alaunlösungen erhielten Jones und Mackay[344]) folgende Werte:

G	N	L	Δ
247,7	0,257	1,820	7,08
185,8	0,192	1,400	7,29
123,9	0,128	0,927	7,24
92,9	0,096	0,713	7,43
61,9	0,064	0,505	7,89
37,2	0,0385	0,322	8,36
24,8	0,0257	0,227	8,83
12,4	0,0128	0,121	9,45
6,2	0,0014	0,066	10,31

G = g wasserhaltiges Salz/l
N = Mole/l
L = Gefrierpunktserniedrigung
Δ = molare Gefrierpunktserniedrigung

Bezüglich der *Lichtabsorption* von Ammoniumferrialaunlösungen vgl. S. B 313, sowie Hulburt, Hutchinson und Jones[735c]).

Magnetische Suszeptibilität s. oben.

Das *molare Leitvermögen* bei 25°, μ_{25}, beträgt nach Jones und Mackay[344]) für

v =	4	20	40	200	400	2000	Liter/Mol
μ_{25} =	118,9	177,4	211,5	320,2	411,0	694,0	(wahrscheinlich S.-E.).

Ältere Angaben über die Leitfähigkeit s. Svenson[204a]).

Durch *Hydrolyse* sind die Lösungen des Ferriammonalauns ebenso wie die Ferrisulfatlösungen braun gefärbt. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird die

braune Farbe der Lösung infolge Zurückdrängung der Hydrolyse aufgehellt, die Absorption verschiebt sich zum Violett, durch Verdünnen, Erhitzen oder durch Zusatz von Ammonsulfat, Kaliumchlorid, Alkohol, Rohrzucker tritt eine Verschiebung der Absorption zum Rot ein[721]).

Die verdünnten Alaunlösungen zeigen ebenso wie die Ferrichlorid- (S. B 187) oder Ferrisulfatlösungen (S. B 315) die Erscheinung der zeitlichen Hydrolyse, die sich u. a. dadurch zu erkennen gibt, daß die Leitfähigkeit der Lösungen mit der Zeit zunimmt. Jones und Mackay[344]) fanden, daß das vorstehend angegebene Leitvermögen bei v = 200 l in 2 Stunden auf 330,0 steigt,

„ „ = 400 l „ 20 Minuten „ 424,0
„ „ = 2000 l „ 30 „ „ 808,8
„ „ = 2000 l „ 20 Stunden „ 896,0.

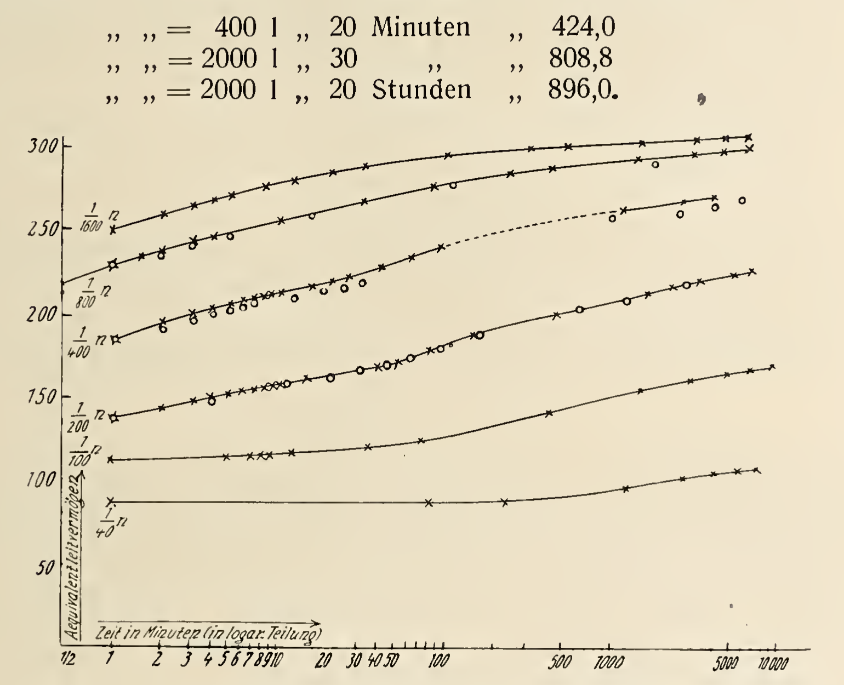


Fig. B 124. Änderung des Leitvermögens von Ferriammoniumalaunlösungen mit der Zeit nach Wagner[628]).

Wagner[628]) erhielt bei seinen eingehenden Untersuchungen über die zeitliche Hydrolyse u. a. die in Fig. B 124 wiedergegebenen Resultate.

Die Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 25°. Man sieht, daß die Leitfähigkeit der Lösungen meist unmittelbar nach deren Herstellung anzusteigen beginnt und daß selbst nach 10000 Minuten noch kein Endzustand erreicht ist. In den konzentrierten Lösungen macht sich eine gewisse Verzögerungserscheinung geltend, indem hier das Anwachsen der Leitfähigkeit erst nach einiger Zeit einsetzt. Bezüglich der Erklärung der hier beobachteten Erscheinungen vgl. S. B 189.

Bei der *Diffusion* von Alaunlösung durch eine Membran geht hauptsächlich das Ammoniumsulfat durch die Membran (vgl. S. B 330).

Aus verdünnten Lösungen des Alauns scheidet sich besonders leicht bei höherer Temperatur ein blaßgelbbraun gefärbter Niederschlag eines basischen Ferrisulfates ab.

Beim Kochen der Lösung des Ammoniumalauns gehen, anders als bei vielen anderen Ammonsalzen, keine nachweisbaren Mengen Ammoniak über, weil es durch die hydrolytisch abgespaltene Schwefelsäure zurückgehalten wird[162]).

Über die Anwendbarkeit des Ammoniumeisenalauns als Abschwächer in der Photographie vgl. [757]).

Eine Verbindung des Ferriammoniumalauns mit Essigsäureanhydrid, $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O \cdot 3C_4H_6O_3$, entsteht nach Recoura [1007a]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Alaun zuerst bei 0°, dann durch mehrere Wochen bei Zimmertemperatur. Hellgelbe Substanz, die an der Luft 2 Moleküle $C_4H_6O_3$ rasch, das 3. Molekül langsam verliert.

Ferri-Thalliumalaun, $TlFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, der von Nicklès [135]), Crookes und Church [139]) und Willm [143]) dargestellt wurde, bildet hellamethystrote Würfel. *Dichte und Brechung* S. B 329; in 1000 g Wasser von 25° lösen sich 0,80 Mole des Alauns [389a]). Er schmilzt bei 37° in seinem Kristallwasser [389a]), verliert bei 100° fast alles Wasser und wird bei 155° wasserfrei.

Der Ferri-Natriumalaun ist nicht bekannt.

Magnesiumferrisulfat $Mg[Fe(SO_4)_2]_2 \cdot 24\,H_2O$,
Zinkferrisulfat, $Zn[Fe(SO_4)_2]_2 \cdot 24\,H_2O$
und Cupriferrisulfat $Cu[Fe(SO_4)_2]_2 \cdot 24\,H_2O$

scheiden sich aus den mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Komponenten beim Abdampfen in mikroskopischen Kristallen ab [225]).

Wasserarme und wasserfreie Doppelsalze des Ferrisulfates.

Kaliumferrisulfate:

a) Doppelsalze mit normalem Ferrisulfat. Außer dem Kaliumalaun mit 12 Mol. Kristallwasser sind 3 wasserärmere Hydrate des Kaliumferrisulfates bekannt, die durch mehr oder weniger weitgehendes Einengen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Komponenten zu erhalten sind. Über die gegenseitigen Beständigkeitsverhältnisse der Salze ist nichts Näheres bekannt.

$KFe(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, monokline tafelförmige Kristalle, die in dünner Schicht farblos, in dicker Schicht im auffallenden Lichte rotviolett, im durchfallenden Licht bräunlichgelb erscheinen. Dichte 2,403 [1020]).

$KFe(SO_4)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\,H_2O$, weiße körnige Kristalle [49]).

$KFe(SO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$, farblose, mikroskopische Stäbchen [49]).

Für ein wahrscheinlich hiermit übereinstimmendes Salz — $KFe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ — das sich sehr langsam löst, fanden Weinland und Ensgraber [629]) die molekulare Leitfähigkeit μ bei 0° für $v = 129{,}8$ l $\mu = 182$. Sie ist also annähernd ebenso groß wie die der Ammoniumeisenalaunlösung ($\mu = 172$).

b) Doppelsalze mit basischem Ferrisulfat sind in größerer Zahl dargestellt worden, auch finden sich derartige Verbindungen in der Natur vor. Die chemische Individualität der Mehrzahl dieser Körper scheint aber nicht sichergestellt zu sein, daher soll nur das bestcharakterisierte Salz Erwähnung finden, nämlich

$5\,K_2O \cdot 3\,Fe_2O_3 \cdot 12\,SO_3 \cdot 19\,H_2O$ ($18\,H_2O$?)*). Diese Verbindung ist dimorph und existiert in einer hexagonalen und einer vermutlich triklinen Form. Die erste besser bekannte findet sich in der Natur als Metavoltin. Die Verbindung kristallisiert aus gemischten Lösungen von Kaliumsulfat und Ferrisulfat, die

---

*) Maus [11]), der diese Verbindung zuerst auffand, formulierte sie $2\,K_2O \cdot Fe_2O_3$ $4\,SO_3 \cdot 6\,H_2O$; Scheerer [36]) stellte die oben angegebene Formel mit 21aq auf, der sich Rammelsberg und Marignac [92]) — bis auf den Wassergehalt — anschlossen.

einen der beiden Bestandteile im Überschuß enthalten (Scharizer[1020])). Man erhält sie auch, indem man die wäßrige Lösung des Kaliumalauns mit etwas Kalilauge neutralisiert und freiwillig verdunsten läßt[11, 92]), oder indem man die kochende Lösung von Kaliumsulfat in eine konzentrierte Ferrisulfatlösung eingießt. Weitere Angaben über die Bildung vgl. [50, 36]). (S. Nachtrag, S. B 395.)

Das Salz bildet gelbbraune, durchsichtige hexagonale Tafeln von der Dichte 2,403, (die trikline Form hat die Dichte 2,339). Für die Brechungsexponenten natürlich vorkommender Kristalle fand Larsen die Werte $n_\omega = 1{,}588$, $n_\varepsilon = 1{,}578$.

Das Salz verwittert an der Luft sehr rasch, so daß die Angaben über den Wassergehalt sehr widersprechend lauten. Marignac[92]) fand 18 H_2O, in Übereinstimmung mit dem entsprechenden NH_4-salz. Nach neuen Untersuchungen von Scharizer[846, 1020]) sind 19 Mole Wasser am wahrscheinlichsten. Diese Zahl wurde an unverwitterten, unter 10° aufbewahrten Kristallen gefunden. Bei verwitterten Produkten ergeben sich Wassergehalte bis zu 8 Molen herab. Beim Erhitzen auf 200—300° wird das Salz wasserfrei. Es löst sich in 6 Teilen kaltem Wasser.

Scharizer schreibt die Formel: $H_2K_{10}[Fe(OH)]_6(SO_4)_{12} + 15\,H_2O$.

c) Die Verbindung mit saurem Ferrisulfat $\mathbf{K_2O \cdot 2\,Fe_2O_3 \cdot 8\,SO_3 \cdot H_2O}$ wurde von Grimm und Ramdohr[93]) durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit konzentrierter Schwefelsäure in Form weißer perlglänzender Blättchen erhalten. Weinland und Ensgraber[629]) fassen die Verbindung als ein saures Kaliumsalz der Disulfatoferrisäure auf: $[Fe(SO_4)_2]_2{}^{H}_{K}$.

Ammoniumferrisulfate:

Wasserfreies Ammoniumferrisulfat, $NH_4Fe(SO_4)_2$, (Ammoniumdisulfatoferriat) scheidet sich nach Weinland und Ensgraber[629]) aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Ammoniumeisenalauns nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade aus. Rae[721]) erhielt das Salz durch Fällen einer wäßrigen Alaunlösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Weiße mikroskopische 6-seitige Täfelchen, die sich in Wasser sehr langsam auflösen. Röntgenographische Untersuchungen der Kristallstruktur wurden von Vegard und Maurstad[1109]) ausgeführt. Die Kristalle gehören dem hexagonalen System, Raumgruppe D_3^2, an. Die Kantenlängen der Elementarzelle, die ein Molekül enthält, sind $a = 4{,}825$, $c = 8{,}310$ Å. Die magnetische Suszeptibilität wurde von Welo[1074]) bestimmt (vgl. S. B 137).

Pyridindisulfatoferriat $\mathbf{[Fe(SO_4)_2]H \cdot C_6H_5N \cdot 2\,H_2O}$, rechtwinklige, mikroskopische Tafeln. Die molekulare Leitfähigkeit bei 0° für $v = 120{,}8$ l beträgt $\mu = 180{,}4$[629]). Magnetische Suszeptibilität vgl. S. B 137.

Über ein Doppelsalz mit Guanidinsulfat vgl. Canneri[932]).

Das basische Salz $\mathbf{5\,(NH_4)_2O \cdot 3\,Fe_2O_3 \cdot 12\,SO_3 \cdot 18\,H_2O}$ — ein Analogon des oben beschriebenen Kaliumsalzes — kristallisiert aus der Lösung des Ammoniumeisenalauns, wenn man diese mit so wenig Ammoniak versetzt, daß der entstehende Niederschlag sich noch löst. Durchsichtige, braune hexagonale Prismen, in 2,4 Teilen Wasser löslich. Das Salz verliert die Hälfte des Wassers bei 100° oder beim Trocknen im Vakuum[11, 92]). Maus[11]) schreibt der Verbindung eine analoge Formel zu wie dem entsprechenden Kaliumsalz (S. B 334).

Natriumferrisulfate:

Die Verbindung $\mathbf{Na_3[Fe(SO_4)_3] + 3\,H_2O}$ (Trinatriumtrisulfato-ferriat) findet sich in der Natur als Gordait (Frenzel) bzw. als Ferrinatrit (Mackintosh).

Das Salz kann leicht dargestellt werden, indem man eine mit Schwefelsäure ziemlich stark angesäuerte Lösung der Komponenten eindampft[425, 444, 629]).

Farblose, in dickeren Schichten grünliche mikroskopische Kristalle des rhomboedrischen Systems. Die Brechungsexponenten der natürlich vorkommenden Kristalle wurden von Zambonini[773]) bestimmt zu $n_\omega = 1{,}5559$, $n_\varepsilon = 1{,}627$. Wegen der magnetischen Suszeptibilität vgl. S. B 137.

Über Schwefelsäure verliert die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser, bei 100° wird sie wasserfrei. Im Wasser löst sich das Salz sehr langsam unter hydrolytischer Spaltung auf.

Das basische Natriumferrisulfat $\mathbf{2\,Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 7\,H_2O}$ kommt in der Natur als Sideronatrit vor. Künstlich kann es aus den schwachsauren Lösungen der Komponenten in Form einer gelblichweißen kristallinischen Masse erhalten werden. Bei 125° verliert das Salz 6 Mole Wasser, beim Glühen wird es wasserfrei. In Wasser löst es sich langsam auf [425, 444, 1020]).

Saures Manganoferrisulfat, $2\,MnSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2SO_4$, hellgelbe Kristalle, in Wasser löslich (Étard[203])) geht beim Erhitzen in $2\,MnSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ über, das mit H_2SO_4 — HNO_3-gemisch zu

Manganiferrisulfat: $Mn_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ einem tiefgrünen unlöslichen Niederschlag oxydiert wird[203]).

Saures Aluminiumferrisulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$, fällt aus den Lösungen der Komponenten unter Zusatz von viel konzentrierter Schwefelsäure bei 200° aus. Hexagonale Täfelchen. Geht beim Glühen in $Al_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ über[203]).

Aus wäßrigen Lösungen von Ferrisulfat und Aluminiumsulfat kann ein Doppelsalz nicht erhalten werden, auch ist die Bildung von Mischkristallen unwahrscheinlich (Wirth, Bakke[676])). Von den Löslichkeitslinien des Systemes $Fe_2(SO_4)$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O (25°) seien einige Werte mitgeteilt:

g $Al_2(SO_4)_3$	in 100 g	27,8	21,6	10,4*	6,6	2,3	—
g $Fe_2(SO_4)_3$	Lösung	—	13,0	31,9*	35,8	42,4	45

Das mit * bezeichnete Wertepaar entspricht Sättigung an $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,aq$ und $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,aq$[676]). Über eine von Hollmann vermutete Doppelverbindung zwischen Kaliumaluminiumalaun und Kaliumeisenalaun vgl. S. B 330.

Chromiferrisulfate $Cr_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ und $Cr_2(SO_4)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ entstehen analog den Aluminiumverbindungen[203]).

Ferro-Ferrisulfate.

Das Salz $\mathbf{FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 14\ (12)\ H_2O}$ findet sich in der Natur als Römerit und kann künstlich aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Komponenten erhalten werden [222, 414, 478]). Tafelförmige trikline Kristalle von rotbrauner Farbe. Das Salz verliert bis 130° 12 Mole Wasser, der Rest entweicht erst über 250°. Im Exsikkator über Schwefelsäure tritt kein Wasserverlust ein.

$\mathbf{3\,FeSO_4 \cdot 2\,Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12\,H_2O}$ entsteht durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zu einer Lösung der Komponenten in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen. Nach Abich[48]) schwarze reguläre Kristalle, nach Barreswil[53]) dunkelblau gefärbt.

$\mathbf{FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2SO_4}$ wurde von Étard[203]) aus den konzentrierten, sehr stark schwefelsauren Lösungen der Komponenten beim Erhitzen auf 200° unter Luftabschluß dargestellt. Kleine pfirsichblütrote sechsseitige Lamellen, die gelegentlich bei der Konzentration der Schwefelsäure auftreten sollen.

$FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2SO_4 \cdot 13\,H_2O$ weiße zerfließliche Kristallkrusten[166]).

$FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$, farblose prismatische Nadeln[249]).

Gemischte Sulfate, welche Alkali-, Magnesium-, Zink-, Ferro-, Ferrieisen und andere Metalle enthalten, finden sich in der Natur in Form verschiedener Mineralien wie Jarosit, Voltait usw. Vgl. darüber Scharizer, in Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie Bd. IV, S. 574ff.

Ferrisulfatdoppelsalze mit 2 verschiedenen Anionen.

Das Salz **$Fe_2(SO_4)_3 + 4\,SrSiF_6 + 8\,SrF_2 + 45\,H_2O$** kristallisiert nach Caron und Vanbockstael[1106]) aus einem Lösungsgemisch von H_2SiF_6, HF, $Fe_2(SO_4)_3$ und $SrCl_2$ in schönen Oktaedern.

Ferrisulfatchloride bilden sich im Gegensatz zu den entsprechenden Chromiverbindungen nicht, wenn man Salzsäure auf Ferrisulfat einwirken läßt (vgl. S. B 319). Die Verbindung **$FeSO_4Cl \cdot 6\,H_2O$** entsteht nach Röhm[794]) bei der Behandlung mit Eisenvitriol mit Chlorgas, ferner durch Mischen von Ferrichlorid, Ferrisulfat und Wasser oder Ferrichlorid, Schwefelsäure und Wasser in den der Formel entsprechenden Mengen. Das Salz ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 50—55°; in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Salz eignet sich zur Tintenfabrikation und für Gerberei.

Eine **Nitrosoverbindung** des Ferrisulfates von der Formel $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4\,NO$ bildet sich nach Manchot[566]) beim Sättigen einer Ferrisulfatlösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Stickoxyd. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt, ähnlich wie die der entsprechenden Ferroverbindung. Auf Zusatz von Wasser, beim Evakuieren, Durchleiten von Wasserstoff oder auch Stehen an der Luft entfärbt sich die Lösung. Die Darstellung des Stoffes im festen Zustande gelang nicht.

Ferrisulfitsulfate hat Hofmann[343]) hergestellt. Die Salze enthalten das Eisen wahrscheinlich in Form der komplexen Anionen $\left[Fe\begin{smallmatrix}SO_3\\SO_4\end{smallmatrix}\right]'$, $\left[Fe\begin{smallmatrix}(SO_3)_2\\SO_4\end{smallmatrix}\right]'''$ bzw. $\left[Fe_2\begin{smallmatrix}(SO_3)_4\\SO_4\end{smallmatrix}\right]''''$. Alle diese Salze sind in kaltem Wasser wenig bis unlöslich und werden durch kochendes Wasser zersetzt.

$K\left[Fe\begin{smallmatrix}SO_3\\SO_4\end{smallmatrix}\right]$ und $NH_4\left[Fe\begin{smallmatrix}SO_3\\SO_4\end{smallmatrix}\right] \cdot H_2O$ bilden sich bei mehrwöchigem Stehen von fein gepulvertem Eisenammoniumalaun unter Kalium- bzw. Ammoniumbisulfitlösung. Gelbrote, doppelbrechende Nadeln.

$K_3\left[Fe\begin{smallmatrix}(SO_3)_2\\SO_4\end{smallmatrix}\right]$ und $Na_3\left[Fe\begin{smallmatrix}(SO_3)_2\\SO_4\end{smallmatrix}\right] \cdot 6\,H_2O$ entstehen durch monatelange Digestion von Kalium- oder Natrium-eisenheptanitrososulfonat mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung unter Luftabschluß bei niedriger Temperatur. Glänzende gelbe Blätter oder Prismen. Die Kristalle des Kaliumsalzes zeigen starke, die des Natriumsalzes schwache Doppelbrechung.

$K_4\left[Fe_2\begin{smallmatrix}(SO_3)_4\\SO_4\end{smallmatrix}\right] \cdot 5\,H_2O$, gelbe glänzende, doppelbrechende Kristallnadeln.

$Na_2H_2\left[Fe_2\begin{smallmatrix}(SO_3)_4\\SO_4\end{smallmatrix}\right] \cdot 2\,H_2O$, wurde in hellolivengrünen Nädelchen aus einer Lösung von $Fe(OH)_3$ in $NaHSO_3$-Lösung nach Entfernung amorpher Niederschläge erhalten.

Eisen(3)-selenite, Ferriselenite.

Neutrales Ferriselenit, $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot xH_2O$ ist mehrfach dargestellt worden, doch sind die Angaben über den Wassergehalt nicht übereinstimmend. Muspratt[70]) erhielt $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 4\,H_2O$ bei Umsetzung von $FeCl_3$-lösung mit Ammoniumselenitlösung (s. aber unten) als weißes nach dem Trocknen gelbliches Pulver; nach Nilson[189c]) entsteht $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 7\,H_2O$ bei Behandlung von $3\,Fe_2O_3 \cdot 8\,SeO_2 \cdot 28\,H_2O$ (s. unten) mit einer entsprechenden SeO_2-menge; Boutzoureano[270d]) endlich erhielt $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 10\,H_2O$ bei Einwirkung von Selenigsäure auf $Fe(OH)_3$ oder $FeCl_3$-lösung in der Wärme als schweres, schwachgrünes in Wasser unlösliches Pulver. Wird dies mit der gleichen Gewichtsmenge SeO_2 und Wasser im geschlossenen Rohr auf 205° erhitzt, so entsteht $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ in apfelgrünen Tetraedern, während mit der doppelten Menge SeO_2 unter ähnlichen Bedingungen bei 215° $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot H_2O$ in gelbgrünlichen monoklinen Prismen entsteht.

Basische Selenite. Bei Umsetzung von verdünnter $FeCl_3$-lösung mit Alkaliselenitlösung in der Kälte erhielt Nilson[189c]) einen gelblichen Niederschlag von **$3\,Fe_2O_3 \cdot 8\,SeO_2 \cdot 28\,H_2O$**; wird dieser oder das Neutralsalz mit Wasser im Einschlußrohr auf 230°—250° erhitzt, so entstehen nach Boutzoureano[270d]) gelbbraune Kristallnadeln von **$Fe_2O_3 \cdot 2\,SeO_2$**, die in Wasser unlöslich, in Säuren löslich sind.

Saure Selenite. Berzelius (Lehrbuch 1826, S. 741), erhielt durch Auflösen von Eisen in überschüssigem H_2SeO_3—HNO_3-gemisch blättrige pistaziengrüne Kristalle, die er als Eisenbiselenit betrachtete.

$Fe_2O_3 \cdot 4\,SeO_2 \cdot H_2O$ entsteht beim Erhitzen von neutralem Ferriselenit mit 4—6 Tln. SeO_2 und 12 Tln. H_2O auf 250° im Einschlußrohr in schwach gelblichgrünen rhombischen Prismen, die in Wasser unlöslich sind und bei 100° kein H_2O abgeben[270d]).

$Fe_2O_3 \cdot 6\,SeO_2 \cdot 2\,H_2O$ wird aus neutralem Selenit und 8—10 Tln. SeO_2 und 10 Tln. Wasser im Rohr bei 150° in monoklinen gelblichen Lamellen erhalten[270d]).

Ferriselenat ist in fester Form unbekannt. Dagegen gelang es Roncagliolo[458]) die Eisenselenalaune des Rubidiums und Cäsiums herzustellen, nachdem Pettersson[179, 191]) u. a. vergeblich versucht hatten, die entsprechenden Kalium- oder Ammoniumalaune zu gewinnen.

Rubidium- und Cäsiumselenalaun $Rb_2[Cs_2]SeO_4 \cdot Fe_2(SeO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ entstehen aus den Lösungen der Komponenten in Form violetter monometrischer Kristalle, die an der Luft verwittern, bei 100° wasserfrei werden und sich in Wasser leicht lösen. Einige weitere Daten sind nachstehend angegeben:

	Rubidiumselenalaun	Cäsiumselenalaun
Dichte bei 15°	2,1308	3,6176
Schmelzpunkt (kongr.?) . . .	40—45°	55—60°
Brechungszahl für Natriumlicht bei 18°	1,50699	1,51164

Über eine Verbindung **$Fe_2(SeO_4)_3 + 4\,SrSiF_6 + 8\,SrF_2 + 45\,H_2O$** vgl. Caron, Vanbockstael[1106]). Die entsprechende Verbindung von $Fe_2(SO_4)_3$, s. S. B 337.

Eisen(3)-nitrat, Ferrinitrat.

Ferrinitratlösungen erhält man bei der Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf metallisches Eisen. Die Säure soll ein höheres spezifisches Gewicht als 1,115 haben, aber nicht so konzentriert sein, daß das Eisen passiv wird.

Wendet man verdünntere Salpetersäure an, oder ist das Eisen im Überschuß vorhanden, so entsteht entweder ein Gemisch von Ferri- und Ferronitrat oder Ferronitrat allein (s. S. B 73), die aber durch Erhitzen mit HNO_3 leicht vollständig in $Fe(NO_3)_3$ zu verwandeln sind; auch aus Fe_2O_3 oder $Fe(OH)_3$ und HNO_3 sind die $Fe(NO_3)_3$-Lösungen zu erhalten.

Das wasserfreie Ferrinitrat ist nicht sicher bekannt, denn die Hydrate, die aus den Lösungen beim Einengen auskristallisieren, geben beim Erwärmen gleichzeitig Wasser und Salpetersäure ab.

Ferrinitrat-Hydrate.

In der Literatur finden sich vier Hydrate des Ferrinitrates beschrieben, doch sind davon nur zwei sichergestellt.

Ferrinitrat-9-Hydrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, ist die gewöhnliche Form, in der man das Ferrinitrat nach dem Eindampfen und Kühlen seiner mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung erhält. Nach Ordway[73a, 140]) entsteht es immer, wenn die Lösung der Zusammensetzung $Fe(NO_3)_3\,9\,H_2O + n\,(2\,HNO_3 + 3\,H_2O)$ entspricht. Über das Existenzgebiet im System $Fe(NO_3)_3 — HNO_3 — H_2O$ vgl. S. B 344. Über die Darstellung des Salzes aus Ferrioxyd und Stickoxyden vgl. [649]).

Das 9-Hydrat kristallisiert in farblosen (schwachvioletten) (nach Surgunow[649]) rosagefärbten) Prismen des monoklinen Systems[140]), a : b : c = 1,1296 : 1 : 1,9180; $\beta = 131^\circ 34'$. Nähere kristallographische Charakterisierung vgl. [649]). Das *spezifische* Gewicht bei 21° beträgt 1,6835[140]). Das Salz schmilzt bei 47,2° (50,1° nach [650])) zu einer roten Flüssigkeit[73a]), die stark unterkühlbar ist (s. unten), bei 50° bereits einen Teil der Salpetersäure verliert[649]) und bei 125° unter weiterer Zersetzung siedet[140]). Die vollständige Umwandlung in Eisenoxyd erfolgt bei Rotglut.

Für die überkaltete Schmelze hat Grinakowsky[650]) bei verschiedenen Temperaturen die *Dichte* d, die *Zähigkeit* η und die *Oberflächenspannung* (γ) bestimmt:

t°C	$d^t/_4$	η (g/cm.sek)	γ (dyn/cm)
0,2	1,716	6,034	—
0,5	—	—	70,1
9,7	1,706	—	69,4
20,7	1,698	1,065	68,7
50,5	1,660	0,223	66,2
65,2	1,643	—	63,4

Wegen der Kristallisationsgeschwindigkeit der überkalteten Schmelzen sei auf das Original verwiesen.

An der Luft zerfließt das Salz allmählich zu einer braunen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol; in konzentrierter Salpetersäure ist es wenig löslich[73a]). Nach Malquori[998]) beträgt die Löslichkeit im Wasser bei 25° 46·57 Gew.-% $Fe(NO_3)_3$. Die *Löslichkeitsisotherme* im System $Fe_2O_3 — N_2O_5 — H_2O$

ist von Cameron und Robinson[541]) angegeben worden; bei 25° enthält die an 9-Hydrat gesättigte Lösung auf 100 g

g Fe_2O_3 =	15,2	12,1	9,2	6,1	3,9
g N_2O_5 =	30,5	33,5	36,2	42,7	47,2

(vgl. auch System $Fe(NO_3)_3$ — HNO_3 — H_2O S. B 344). *Lösungswärme* von 1 Mol Salz in 480 Molen Wasser beträgt nach Berthelot[186]) — 9,0 kcal. Löst man 2 Teile Kristalle in 1 Teil Wasser, so tritt eine Temperaturerniedrigung von 18,5° ein (Scheurer-Kestner[126])).

Ferrinitrat-6-Hydrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$, kristallisiert aus stark eingedampften, mit Salpetersäure versetzten Ferrinitratlösungen[83, 122b]). Nach Malquori[1105]) kann es leicht durch Einwirkung von N_2O_5 auf $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ (d = 1.52) dargestellt werden. Nach Ordway[140]) wird es immer erhalten, wenn die Lösung die Zusammensetzung $Fe(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O + n\,(HNO_3 \cdot H_2O)$ besitzt. Das 9-Hydrat läßt sich in das 6-Hydrat umwandeln, wenn man die geschmolzenen Kristalle mit mehr als 2 Molen HNO_3 versetzt und erkalten läßt oder wenn man sie bis zu einem Gewichtsverlust von 14 Proz. erhitzt und ein gleiches Volumen verdünnter Salpetersäure ($HNO_3 \cdot 2\,H_2O$) zufügt[140]). Über das Existenzgebiet im System $Fe(NO_3)_3$—HNO_3—H_2O vgl. S. B 344.

Das Hydrat bildet wasserhelle Würfel, die nach Hausmann[83]) bei 35°, nach Ordway[140]) zwischen 35 und 40° (kongruent?) schmelzen. Es ist an der Luft zerfließlich und löst sich sehr leicht in Wasser.

Ferrinitrat-3-Hydrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$, soll nach Ditte[208]) aus Lösungen von Ferrinitrat in rauchender Salpetersäure krisiallisieren. Scheurer-Kestner[126]) konnte das Salz nicht erhalten. Das Ferrinitrat-1-Hydrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$, soll nach Scheurer-Kestner[126]) beim Eindampfen der Nitratlösung im Wasserbade entstehen. Ordway[73a, 140]) vermochte es nicht zu erhalten.

Konstitution der Ferrinitrathydrate: Mit Rücksicht auf die Farbe der Hydrate nimmt Weinland[748]) in ihnen das Hexaquoferrikation an, formuliert also das 6-Hydrat $[Fe(OH_2)_6](NO_3)_3$, und das 9-Hydrat $[Fe(OH_2)_6](NO_3)_3 + 3\,H_2O$. Über die Konstitution der wasserärmeren Hydrate ist nichts bekannt. Annahmen über die Konstitution des gelösten Ferrinitrates vgl. bei Hardtmann S. B 342.

Ferrinitratlösungen.

Die *Herstellung* der Ferrinitratlösungen ist bereits oben beschrieben worden; zur Gewinnung neutraler Lösungen geht man am besten von einem Hydrat aus. Die ***Dichten*** der Ferrinitratlösungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Dichten der Ferrinitratlösungen
nach Franz[177])

g $Fe(NO_3)_3$ in 100 g Lsg.	$d\ ^{17.5}/_{17.5^\circ}$	g $Fe(NO_3)_3$ in 100 g Lsg.	$d\ ^{17.5}/_{17.5^\circ}$
5	1,0398	40	1,3746
10	1,0770	45	1,4338
15	1,1182	50	1,4972
20	1,1612	55	1,5722
25	1,2110	60	1,6572
30	1,2622	65	1,7532
35	1,3164		

nach Traube [324a]

g $Fe(NO_3)_3$ in 100 g Lsg.	d $^{15}/_{4^0}$
10,257	1,06110
15,598	1,13466
23,962	1,22022

nach Heydweiller [779]

g-Äquiv. $^1/_3$ $Fe(NO_3)_3$ im Liter	g $Fe(NO_3)_3$ in 100 g Lsg.	d $^{18}/_{18^0}$
0,5	3,91	1,0311
1	7,59	1,0617
2	14,36	1,1223
3	20,46	1,1815
4	25,99	1,2412

Weitere Bestimmungen der Dichte siehe Jones, Getman[419a, 486], Cabrera, Moles[626], Cameron, Robinson[541].

Die ***Gefrierpunkte*** der Ferrinitratlösungen wurden von Jones und Getman[419a, 486] bestimmt:

N = g-Mole/l.	Δt °C	$\Delta t/N$
0,0748	0,478	6,39
0,1050	0,667	6,36
0,2992	2,076	6,93
0,4488	3,426	7,63
0,7480	6,735	9,00
1,0472	11,433	10,92
1,3464	17,260	12,82
1,4960	21,400	14,30

Thermochemische Daten.

Die *Bildungswärme* des gelösten Ferrinitrates wurde von Berthelot[335] zu

$$Fe + {}^3/_2\,N_2 + {}^9/_2\,O_2 + aq = Fe(NO_3)_3\,aq + 157{\cdot}15\ kcal$$

bestimmt.

Die *Neutralisationswärme* von Ferrihydroxyd mit HNO_3 in verdünnter Lösung beträgt für Bildung von $Fe(NO_3)_3 \cdot aq$, nach Thomsen[183] + 16,98 kcal, nach Berthelot[186, 335] + 17,7 kcal.

Die *Verdünnungswärme* einer frisch hergestellten Lösung von 1 Mol $Fe(NO_3)_3$ in 6 l Lösung mit 30 l Wasser beträgt — 1·1 kcal, für eine 3 Wochen alte Lösung ergeben sich 1·05 kcal (Berthelot[335]).

Über die *Lösungswärme* von $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ vgl. S. B 340.

Lichtbrechungsvermögen der Ferrinitratlösung ist nach Limann[799b] bei 18°:

m Äq/l	Brechungszahl		
	Hα	D	Hβ
0,5	1,33858	1,34054	1,34504
1	1,34562	1,34769	1,35248
2	1,35946	1,36178	1,36713
4	1,38635	1,38917	1,39571

Jones, Getman[419a, 486] erhielten für Natriumlicht folgende Werte für die Brechungszahl n:

Mole $Fe(NO_3)_3$/l:	0.0748	0.1496	0.2992	0.4488	0.7480	1.0472	1.3464	1.4960
n:	1.32869	1.33191	1.33395	1.34536	1.35797	1.37075	1.37693	1.38873

Vgl. ferner Richards, Roberts[1033 i].

Lichtabsorption: Byk und Jaffe[548]) untersuchten die Absorptionsverhältnisse von wäßrigen und salpetersauren Ferrinitratlösungen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

$g\ Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ in 100 ccm Lösung	Absorptionsgrenze ohne HNO_3	mit 10 Mol HNO_3 auf 1 Mol Salz	mit 20 Mol HNO_3
8,2	421,9 mμ	357,3 mμ	357,3 mμ
1,64	397,6 mμ	342,6 mμ	337,9 mμ
0,4	373,8 mμ	330,6 mμ	320,3 mμ

Die dunkelrotbraune Färbung der neutralen Ferrinitratlösung wird, wie aus der Tabelle ersichtlich, durch Salpetersäurezusatz schon völlig aufgehellt. Das Beersche Gesetz hat, wie besondere Versuche ergaben, selbst in stark salpetersauren Lösungen keine Gültigkeit, wo die Eigenabsorption des Nitrations schon störend wirkt. Hardtmann[815]) fand, daß die Ferrinitratlösungen bei der Absorption im Ultraviolett ähnliche Absorptionskurven bilden, wie die Ferrichloridlösungen (s. S. B 140). Er schließt daraus, daß in den konzentrierten Ferrinitratlösungen komplexe Nitratoferrikationen existieren dürften von einer den Chloratoferrikationen analogen Zusammensetzung. In den mit Salpetersäure versetzten Lösungen tritt ein mit der Verringerung des Eisengehaltes zunehmender bathochromer Effekt ein, für den eine Deutung nicht gegeben werden kann. Über die Absorption im sichtbaren und ultraroten Teil des Spektrums vgl. S. B 138.

Die ***magnetische Suszeptibilität*** von Ferrinitratlösungen ist vielfach gemessen worden. Cabrera und Moles[626]) haben für 16,6°—18° bei verschiedenen Konzentrationen die spez. Suszeptibilität der Lösung ermittelt und daraus die Atomsusceptibilität des Fe (χ_A) berechnet

% $Fe(NO_3)_3$ =	0,53	1,29	1,41	2,84	5,53
$\chi \cdot 10^6$ (Lsg.) =	— 0,4378	— 0,0358	+ 0,0301	0,8359	2,2933
$\chi_A \cdot 10^6$ =	12755	12665	12730	13145	13550

Hiernach wird χ für Lösungen = 0 bei etwa 1.36 g $Fe(NO_3)_3$/100 g Lsg. = 3,1 g Fe/l, während Quartaroli[685a]) 2,94 g Fe/l angegeben hatte. Die Werte von χ_A zeigen Zunahme mit der Konzentration; dasselbe geht aus Messungen von Quartaroli[736]) hervor, der für die molare Suszeptibilität von $Fe(NO_3)_3$ (fast identisch mit χ_A) zwischen 1000 bis 10 l/Mol $\chi_{mol}\ 10^6$ = 11545 bis 12789 findet, woraus sich die spez. Suszeptibilität des wasserfreien Salzes entsprechend zu $\chi \cdot 10^6 = 47{,}8$ — 52,9 berechnet; aus älteren Messungen an Lösungen war für das wasserfreie Salz abgeleitet worden: $\chi \cdot 10^6 = 46$ (18°)[359]); 56 (18°)[370]); 62 (10°)[326]). Über den Einfluß der Temperatur auf χ siehe Oxley[599]) und Mosler[382a]).

Die *Magnetonenzahlen* sind von Cabrera und Moles[626]) und Quartaroli[736]) berechnet worden.

Elektrisches Leitvermögen.

Für die Äquivalent-Leitfähigkeit λ bei 18° fand Heydweiller[779]) folgende Werte:

c =	0,5	1	2	3	4	g-Äquiv/Liter
λ_{18^0} =	76,0	63,8	48,53	(37,50)	28,50	$Ohm^{-1}\ cm^{-1}$

Das molekulare Leitvermögen μ bei 25° beträgt nach Jones[488]):

v =	2	8	16	32	128	512	1024	2048	l/Mol
μ_{25^0} =	193,6	284	315	375	426	752	935	1025	$Ohm^{-1}\ cm^{-1}$

Weitere Messungen bei 0°, 10°, 35° s. Jones, Jacobson[488]) [600]) sowie Jones, Getman[419a]). Die Leitfähigkeit einer frischen etwa 0.1n $Fe(NO_3)_3$-Lösung ändert sich nicht merklich bei längerem Stehen oder bei 2-stündigem Erhitzen auf 50—55° (Noyes, Brann[620])). Vgl. dagegen das Verhalten von $FeCl_3$- und $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen (S. B 187 ff., 315).

Messungen der Zersetzungsspannung von Lösungen des Ferrinitrates in Wasser und in flüssigem Ammoniak wurden von Groening und Cady[980]) durchgeführt.

Hydrolyse: Die Lösung des Ferrinitrates in Wasser ist infolge hydrolytischer Spaltung des Salzes braun gefärbt. Mit steigender Verdünnung nimmt die Farbintensität bis zu einem Maximalwert zu und fällt dann wieder ab. Die stark verdünnten Lösungen dunkeln in einigen Wochen nach (Pickering[681c])). Aus der Farbänderung beim Verdünnen schließen Antony und Gigli[331]), daß die Hydrolyse der Ferrinitratlösung stufenweise erfolgt, bis bei Verdünnungen von 1:80000 und darüber vollständiger Zerfall in Ferrihydroxyd und Salpetersäure eintritt. Durch kolorimetrische Messungen kommen Antony und Gigli[331]) zu folgenden Werten für den Hydrolysegrad α (in % zersetzten Salzes) von durch 10 Tage bei 10° gealterten Ferrinitratlösungen:

$gFe(NO_3)_3$/100 ccm:	6.7	3.3	1.3	0.67	0.33	0.14	0.067	0.033	0.014	0.007	0.004
α %:	7	15	17	23	29	31	34	47	57	62	70

Berechnungen des Hydrolysegrades aus magnetischen Messungen vgl. bei Wiedemann[204b]). (S. Nachtrag, S. B 395.)

Beim Erhitzen der Ferrinitratlösung tritt Farbvertiefung, beim Abkühlen wieder Aufhellung ein. Salpetersäure macht die Hydrolyse rückgängig und bedingt nach Cameron und Robinson[541]) bei einem Verhältnis von 2 Mol. HNO_3 auf 2 Mol. $Fe(NO_3)_3$, nach Pickering[681c]) in verdünnten Lösungen bei einem Verhältnis von 1.2—1.8 Mol. HNO_3 auf 1 g-Atom Fe Entfärbung der Lösung bzw. Auftreten der dem $[Fe(H_2O)_6]^{\cdots}$-Ion eigenen Amethystfarbe (vgl. S. B 135). Weiteres vgl. unter Lichtabsorption. Über den Einfluß fremder Stoffe auf die Hydrolyse vgl. Schaer[389b]). Vgl. auch Spring[340]) und „basische Ferrinitrate" sowie S. B 141).

Mit Wasserstoff unter Druck wird aus der Ferrinitratlösung je nach der Temperatur, dem Druck und der Dauer des Erhitzens Fe_2O_3, ein Gemisch von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 oder schließlich kristallinisches, magnetisches Fe_3O_4 in Form gut entwickelter Oktaeder abgeschieden (Ipatiew[971])).

Die Ferrinitratlösung dient als Beize in der Färberei und Kattundruckerei.

Basische Ferrinitrate: Beim Kochen verdünnter, möglichst neutraler Lösungen von Ferrinitrat, ferner bei der Behandlung von Ferrihydroxyd mit unzureichenden Mengen Salpetersäure, bei teilweiser Neutralisierung von Ferrinitratlösung usw. erhält man braune, teils in Wasser lösliche, teils unlösliche amorphe Niederschläge wechselnder Zusammensetzung. In der älteren Literatur (Gm.-Hdb. (VI) III, 367ff.) werden für diese Körper sehr verschiedene Formeln angegeben. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die Stoffe definierte Verbindungen vorstellen. Bei den löslichen „basischen Ferrinitraten" dürfte es sich um Kolloidlösungen handeln; vgl. daher „Kolloidlösungen von $Fe(OH)_3$" und die basischen Salze der anderen Anionen. Cameron und Robinson[541]) fanden bei der Untersuchung des ternären Systems $Fe_2O_3 — N_2O_5 — H_2O$, daß bei 25° bestimmte basische Eisennitrate nicht gebildet werden (vgl. unten).

Saure Ferrinitrate sind bis jetzt nicht sicher erhalten worden (vgl. folgenden Absatz).

System Fe_2O_3—N_2O_5—H_2O. Die Gleichgewichte dieses Systems bei 25° wurden von Cameron und Robinson[541]) untersucht, deren Resultate von Malquori[1105]) teilweise berichtigt sind. Nach Cameron und Robinson besteht die feste Phase neben Lösungen mit weniger als 3 N_2O_5 auf 1 Fe_2O_3 aus festen Lösungen von Fe_2O_3, HNO_3 und H_2O. In Lösungen mit mehr als 3 N_2O_5 auf 1 Fe_2O_3, und zwar in einem Gebiet zwischen etwa 30 und 45 Proz. N_2O_5 bildet das Hydrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ den stabilen Bodenkörper (Löslichkeiten siehe S. B 340), doch wird das Hydrat auch in Lösungen gefunden, die bis zu 55 Proz. N_2O_5 enthalten. Bei diesen hohen Säurekonzentrationen soll es aber metastabil sein, an seiner Stelle soll hier ein saures Salz $Fe_2O_3 \cdot 4\,N_2O_5 \cdot 18\,H_2O$ stabil auftreten. Das Salz konnte allerdings nicht isoliert werden, auf die angegebene Zusammensetzung wurde nur aus einigen Bestimmungen nach der Restmethode von Schreinemakers (S. B 321) geschlossen. Malquori[1105]) stellte demgegenüber fest, daß das Hydrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ in Lösungen bis zu 54 Proz. HNO_3 (46.5 Proz. N_2O_5) stabil bleibt, darüber hinaus bildet das Hydrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ die feste Phase. Die Bodenkörper wurden nach Entfernung der Mutterlauge durch Abpressen zwischen porösen Porzellanplatten in analysenreinem Zustande gewonnen. Für die Anwesenheit von sauren Ferrinitraten wurde kein Anzeichen gefunden. Die Löslichkeitsbestimmungen von Malquori sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. In Fig. B 125 ist die Isotherme bei 25° im System $Fe(NO_3)_3$—HNO_3—H_2O dargestellt, und zwar in schwach saurer Lösung auf Grund der Versuche von Cameron und Robinson (mit o bezeichnete Punkte), in stark saurer Lösung nach den Versuchen von Malquori (mit ● bezeichnet).

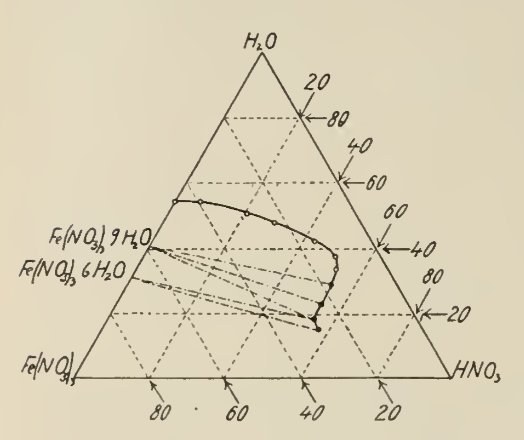


Fig. B 125. Isotherme von 25° im System $Fe(NO_3)_3$—HNO_3—H_2O nach Malquori[1105]).

Gewichtsprozente der Lösung			Bodenkörper
$Fe(NO_3)_3$	HNO_3	H_2O	
18 15	53 48	28 37	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$
22 41	53 79	23 80	,,
28,02	54 23	17.75	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O + Fe(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$
28,11	57,03	14,86	$Fe(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$

Doppelverbindungen des Ferrinitrates mit anderen Metallnitraten sind nicht bekannt. Untersuchungen über die ternären Systeme $Fe(NO_3)_3$ — HNO_3—H_2O (s. oben), $Fe(NO_3)_3$—KNO_3—H_2O, $Fe(NO_3)_3$—$Al(NO_3)_3$—H_2O, sowie über das quaternäre System $Fe(NO_3)_3$—$Al(NO_3)_3$—KNO_3—H_2O, die Malquori[998]) ausführte, ergaben, daß die Komponenten bei 25° weder Verbindungen noch Mischkristalle bilden. Die Figg. B 126, 127 zeigen den Verlauf der Löslichkeitslinien. Auch bei 0° und 40° treten in den Systemen $Fe(NO_3)_3$—KNO_3—H_2O und $Fe(NO_3)_3$—$Al(NO_3)_3$—H_2O

keine Verbindungen oder Mischkristalle auf (Malquori[1120]). Dagegen wurden im System $Fe(NO_3)_3$—KNO_3—HNO_3—H_2O bei 25° große grüne Kristalle eines Doppel-

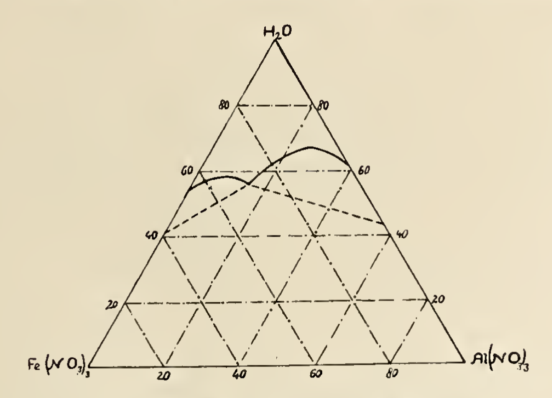


Fig. B 126. System $Fe(NO_3)_3$—$Al(NO_3)_3$—H_2O bei 25° nach Malquori[993].

salzes unbestimmter Zusammensetzung erhalten. Das Salz wird durch Wasser zersetzt und schmilzt bei 84° zu einer roten Flüssigkeit (Malquori[1108]).

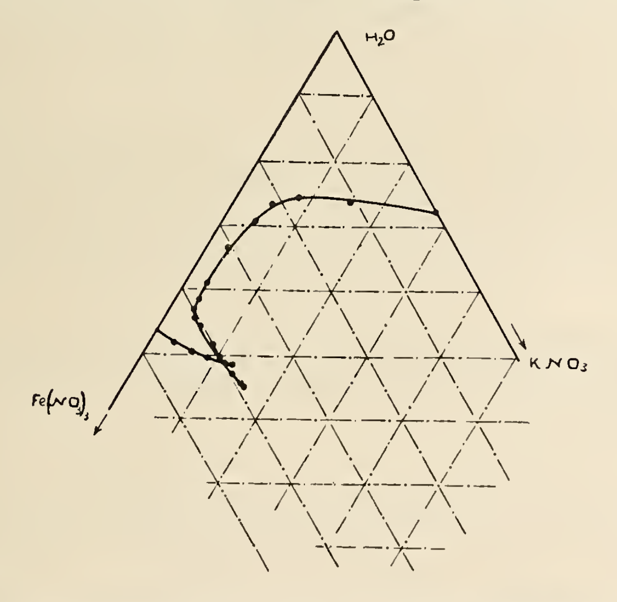


Fig. B 127. System $Fe(NO_3)_3$—KNO_3—H_2O bei 25° nach Malquori[998]).
(Der Maßstab ist doppelt so groß wie bei Fig. B 125.)

Ferrihypophosphit und seine Komplexverbindungen.

Ein Ferrihypophosphit ist zuerst von Rose[14]) aus $Fe(OH)_3$ und H_3PO_2 dargestellt worden; dieselbe Verbindung $[Fe(H_2PO_2)_3]$ kann auch durch Eingießen heißer Ferrichloridlösung in heiße Natriumhypophosphitlösung gewonnen werden, wie Weinland und Hieber[758]) zeigten, die sowohl die Einwirkung von hypophosphoriger Säure auf $Fe(OH)_3$ und Ferrisalze, wie die Umsetzungen zwischen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen und Natriumhypophosphit und die Umwandlungen der dabei entstehenden Produkte durch anorganische Säuren und Alkalihypophosphite eingehend untersuchten, wobei eine große Zahl von Ferri-Hypophosphit-Verbindungen erhalten wurde.

Es hat sich gezeigt, daß das $(Fehy_3)_x$ — der Rest H_2PO_2 wird im folgenden mit „hy“ bezeichnet werden — nicht ein normales Ferrisalz ist, sondern sich von einem komplexen Kation $(Fe_3hy_6)^{\cdot\cdot\cdot}$ ableitet, das ein Analogon der vielfach untersuchten Kationen $(Fe_3X_6)^{\cdot\cdot\cdot}$ der Fettsäuren (HX) bildet (vgl. S. B 362). Außer $(Fe_3hy_6)^{\cdot\cdot\cdot}$ treten auch noch die basischen Kationen $(Fe_3hy_6OH)^{\cdot\cdot}$ und $(Fe_3hy_6(OH)_2)^{\cdot}$ in Form von Salzen auf: man erhält sie am besten aus dem bei Umsetzung von $FeCl_3$-Lösung mit Natriumhypophosphit in der Kälte entstehenden basischen Hypophosphit $(Fe_3hy_6OH)hy_2$ durch Einwirkung von Säuren, aber auch bei anderen der oben angeführten Reaktionen. Daß diese Verbindungen stark komplex sind, ergibt sich aus ihrer Zusammensetzung, ihren Umwandlungen und besonders daraus, daß einfache Ferrisalze der stark reduzierenden hypophosphorigen Säure nicht so hohe Beständigkeit besitzen würden.

Die Salze der Ferri-Hypophosphit-Kationen sind durchweg weiße Kristallpulver mit rötlichem oder gelblichem Ton. Sie enthalten vielfach im lufttrockenem Zustand viel Wasser, das sie aber über Calciumchlorid völlig verlieren. An der Luft sind sie beständig, beim Erhitzen oder Berühren mit einem glühenden MgO-Stäbchen entzünden sie sich; das Perchlorat ist explosiv. In Wasser sind sie wenig löslich, doch tritt bei langer Behandlung mit kaltem oder heißem Wasser Hydrolyse unter Bildung basischer Komplexkationen ein. Gegen Säuren sind sie recht beständig. Bei Einwirkung von Basen erfolgt völlige Zersetzung. Manche von diesen Verbindungen haben die Eigentümlichkeit, beim Aufstreichen auf Ton (zur Befreiung von Mutterlauge) nach einiger Zeit in eine zähe zusammenhängende Masse überzugehen, die beim Eintrocknen glasig wird; hierdurch ist die Reindarstellung der Verbindungen erschwert.

Außer den kationischen Ferri-Hypophosphit-Komplexen haben Weinland und Hieber[758]) auch noch komplexe Ferri-Hypophosphit-Anionen aufgefunden, deren Salze auskristallisieren, wenn das oben erwähnte Fe_3hy_8OH in konzentrierten Alkalihypophosphitlösungen gelöst und die Flüssigkeiten verdampft werden.

Die Ferri-Alkali-Hypophosphite haben die Zusammensetzung $[Fe(H_2O)hy_5]R^I_2$; sie bilden größere farblose bis schwach rosaviolette Kristalle, die von wenig Wasser unzersetzt gelöst, von viel Wasser unter Abscheidung von basischem Ferrihypophosphit zersetzt werden.

Kationische und anionische Ferrihypophosphitkomplexe können auch miteinander in Verbindung treten, wie z. B. die folgenden Formeln zeigen: $[Fe_3(OH)hy_6]^{\cdot\cdot}[Fe(H_2O)hy_5]''$; $(Fe_3hy_6)^{\cdot\cdot\cdot}[Fe(OH)hy_6]^{\cdot\cdot}[Fe(H_2O)hy_5]''(hy)_3$ usw. Derartige Stoffe, deren empirische Zusammensetzung einem normalen oder basischen Ferrihypophosphit entspricht, sind bei der Umsetzung von Ferrichloridlösungen mit Natriumhypophosphitlösungen erhalten worden.

Salze der Ferrihypophosphitkationen.

Hypophosphite.

$(Fe_3hy_6)hy_3$, aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und hy' in der Hitze (siehe oben). Magnet. Suszeptibilität vgl. S. B 137.

$[Fe_3(OH)hy_6]hy_2$, Ausgangsmaterial für die übrigen Salze. Man vermischt in der Kälte 10,8 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (4/100 Mol) in 40 bis 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 12,7 g $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (12/100 Mol) in 25—30 ccm Wasser.

Hypophosphito-Sulfate (aus dem basischen Hypophosphit mit Schwefelsäure gewonnen):

$[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_4}{hy} + 4\,H_2O$, weiße mikr. Blättchen mit schwachem Stich ins rötliche.

$[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{\frac{1}{2}SO_4}{hy_2} + 4\,H_2O$, blaßrote mikr. Blättchen.

$[Fe_3hy_6]\,(SO_4H)_3 + x\,H_2O$, weißes Pulver, gibt auf Ton eine zähe Masse.

$\left([Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_4H}{hy}\right)_2 SO_4 + 2H_2O$ weißes Pulver.

$[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{\frac{1}{2}SO_4}{(SO_4H)_2} + [Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{(SO_4H)_2}{hy} + 30\,H_2O$ weißes Pulver.

Perchlorat $[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{(ClO_4)_2}{hy} + \frac{1}{2}\,H_3PO_2 + 18\,H_2O$, weiße mikr. Blättchen.

Chloroantimoniat $[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{(SbCl_6)_2}{hy} + [Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{(SbCl_6)}{hy_2} + 18\,H_2O$, sehr fein kristallinisches blaßgelbes Pulver.

Tetrachloroferriat $[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{(FeCl_4)}{hy_2} + 2\,H_3PO_2 + 10\,H_2O$, blaßgelbe Blättchen.

Tetrabromoferriat $[Fe_3hy_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{(FeBr_4)}{hy_2} + 12\,H_2O$, dunkel rotbraune mikr. Blättchen.

Trichlorohypophosphitoferriat $[Fe_3hy_6]\,hy\left[Fe\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl_3}{hy}\right]_2 + 12\,H_2O$, entsteht aus allen Hypophosphiten mit konz. Salzsäure. Vorzüglich ausgebildete durchsichtige gelbe Oktaëder.

Salze der Ferrihypophosphitanionen.

Kaliumpentahypophosphito-aquo-ferriat $\left[Fe\genfrac{}{}{0pt}{}{hy_5}{H_2O}\right]K_2$, sechsseitige Säulen und Tafeln, in dünner Schichte farblos, in dicker violettrosa, hygroskopisch.

Natriumsalz $\left[Fe\genfrac{}{}{0pt}{}{hy_5}{H_2O}\right]Na_2$, körnige Kriställchen von blaßrötlicher Farbe, wenig hygroskopisch.

Außerdem existieren mehrere basische Hypophosphite verschiedener Zusammensetzung, die z. T. schon oben erwähnt sind.

Ferriphosphit: Das neutrale Salz, $Fe_2(HPO_3)_3 + 9\,H_2O$, entsteht nach Rose[13]) und Rammelsberg[151]) bei der Fällung einer Ferrisalzlösung mit Ammoniumphosphit, als weißer, nach dem Trocknen gelblicher Niederschlag, der sich in überschüssigem Ferrichlorid löst. Er gibt beim Erhitzen Phosphorwasserstoff und einen weißen Rückstand, der neben viel Ferripyrophosphat auch Ferrophosphat enthält.

Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich in überschüssiger phosphoriger Säure mit weingelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung weder durch Alkalilauge oder Ammoniak noch durch Schwefelammonium gefällt; erst beim Kochen mit Schwefelammonium scheidet sich ein wenig Ferrosulfid ab[356]). Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt ein weißer Niederschlag eines basischen Ferriphosphits aus, der (vakuumtrocken) nach Berger[426]) die Zusammensetzung $2\,Fe_2(HPO_3)_3 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 5\,H_2O$ besitzt (vgl. auch Grützner[356])). Hieraus geht

hervor, daß in alkalischer Lösung sehr beständige Ferriphosphitkomplexe bestehen, die aber in verdünnter saurer Lösung mindestens z. T. gespalten werden.

Es ist nun Rosenheim, Frommer und Händler[981]) gelungen, Alkalisalze der komplexen ferriphosphorigen Säure durch tropfenweises Eintragen einer gesättigten Lösung von Alkaliphosphit in eine konzentrierte Ferrichloridlösung herzustellen. Schon durch den ersten Tropfen entsteht ein hellgelber kristallinischer Niederschlag des Alkalisalzes. Die Verbindungen sind als Hydroxodiphosphite von der Formel $Me_2\left[Fe\begin{matrix}OH\\(HPO_3)_2\end{matrix}\right]$ anzusehen. Sie sind analog den komplexen Pyrophosphaten (vgl. S. B 356) zusammengesetzt. Hergestellt wurden: Natriumsalz, $Na_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] + 20\,H_2O$, Kaliumsalz, $K_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] + 20\,H_2O$ und Ammoniumsalz $(NH_4)_2[Fe(OH)(HPO_3)_2] + 8\,H_2O$; sie sind in Wasser und überschüssigem Alkaliphosphit unlöslich, und werden durch heißes Wasser zu farblosem Ferriphosphit zersetzt.

Eisen(3)-phosphate, Ferriphosphate.

Ferri-ortho-phosphate und ihre Komplexverbindungen.

Außer dem normalen Salz $FePO_4$ wären zu erwarten einfach saures Phosphat $Fe_2(PO_4H)_3$ und zweifach saures Salz $Fe(PO_4H_2)_3$.

Normales Ferriorthophosphat existiert wasserfrei, in Form einiger kristallisierter Hydrate sowie in einer amorphen, wahrscheinlich kolloiden Form.

Wasserfreies $FePO_4$ erhält man durch hinreichendes Erhitzen der Hydrate, doch sind nähere Angaben über physikalische Eigenschaften nicht vorhanden.

Beim Glühen in Wasserstoff wird Ferriphosphat nach Struve[115]) zu Ferropyrophosphat und schließlich zu Phosphoreisen reduziert. Ipatiew und Nikolajew[982]) stellten durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck auf Ferriphosphat (unter Wasser) eine ganze Reihe von schön kristallisierten Ferriferrophosphaten dar (vgl. S. B 355). In einem Strom von Chlorgas oder von Tetrachlorkohlenstoff läßt sich das Ferriphosphat verflüchtigen[506]). In Chlorwasserstoffatmosphäre werden bei Zimmertemperatur in 3 Stunden etwa 5 Mole HCl aufgenommen. Das Reaktionsprodukt ist ein gelbes Pulver das an der Luft zerfließt (Ephraim, Schärer[1056])).

Das kristallisierte **Hydrat $FePO_4 \cdot 2\,(2,5)H_2O$** findet sich in der Natur als Strengit. Es kann künstlich dargestellt werden, 1. durch Kochen der sauren Ferriphosphate (S. B 351) mit Wasser, 2. durch Eintragen von Ferrioxyd oder Hydroxyd in warme Phosphorsäure, wobei das Salz von einem gewissen Punkte an bei jedem neuen Zusatz von Ferrihydroxyd ausfällt (Erlenmeyer, Heinrich[204])), 3. durch andauerndes Erhitzen von Ferrichlorid oder -acetat mit Phosphorsäure oder primärem Kaliumphosphat[236, 629]), 4. durch Oxydation von sauren Ferrophosphatlösungen[204]) und von phosphorsäureärmeren Ferrophosphaten (vgl. S. B 75, Ferrophosphat). Im letzteren Falle entsteht außer dem gewöhnlichen Hydrat noch eine zweite (β-) Form (vgl. unten[983]). Über das Existenzgebiet neben Lösungen vgl. S. B 352.

Das gewöhnliche (α-) Ferriphosphat bildet ein blaßrosa gefärbtes Pulver, das aus mikroskopischen Täfelchen besteht. Der natürlich vorkommende Strengit kristallisiert in rhombisch-bipyramidalen Kristallen, d = 2,70 — 2,87[236]) isomorph mit Skorodit, $FeAsO_4 \cdot 2\,H_2O$. Die von de Schulten[236]) bei 180—190° hergestellten Kristalle der gleichen Zusammensetzung waren dagegen monoklin, $d_{15^0} = 2,74$. In Wasser, Essigsäure und Salpetersäure ist das Salz sehr wenig löslich, in warmer Salzsäure löst es sich leicht auf. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert die Ver-

bindung auch im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser, der Wasserverlust beginnt erst bei 110°. Bei 175° entweichen neun Zehntel des Wassers, aber selbst bei 210° ist die Substanz noch nicht wasserfrei[629]).

Die von Carter und Hartshorne[983]) beobachtete β-**Form des Ferriphosphates** entsteht bei Oxydation schwach saurer Ferrophosphatlösungen durch Luft; es bildet braune rechteckige Prismen, die nur bei Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ beständig sind und nach deren Verschwinden in α-$FePO_4$ übergehen.

Konstitution: Der Wassergehalt des Ferriphosphates ist nicht genau festgestellt. Die Angaben schwanken zwischen 2[204, 983]) und 2,5 Molen Wasser[629, 847]). Weinland und Ensgraber[629]), sowie Carter und Hartshorne[983]) fassen das gewöhnliche Ferriphosphat als Ferrisalz der Diphosphatoferrisäure, $[Fe(PO_4)_2]Fe \cdot aq$ auf. Die β-Form soll nach Carter und Hartshorne das normale Ferriphosphat $FePO_4 \cdot aq$ darstellen.

Weitere Ferriphosphathydrate: In der Natur finden sich außer dem Strengit zwei weitere Ferriphosphathydrate, nämlich der Phosphosiderit $2\,FePO_4 \cdot 3\frac{1}{2}\,H_2O$ und der Koninckit $FePO_4 \cdot 3\,H_2O$. Künstlich konnten diese Hydrate bisher nicht erhalten werden.

Amorphes (kolloides) Ferriphosphat, welches beim Versetzen einer Ferrisalzlösung mit überschüssigem Alkaliphosphat in neutraler oder essigsaurer Lösung als gelblichweißer Niederschlag entsteht, hat je nach den Fällungsbedingungen eine etwas wechselnde Zusammensetzung. Rammelsberg[60]), Debray[119]) und Millot[182]) schreiben dem bei 100° getrockneten Niederschlag die Formel $FePO_4 \cdot 2 - 2{,}5\,H_2O$ zu; doch beobachteten schon Fresenius und Will[58]), daß der Niederschlag (aus essigsaurer Lösung) einen Überschuß an Phosphorsäure enthält, und zwar um so mehr, je größer der Alkaliphosphatüberschuß bei der Fällung ist; hiermit stimmen die Gleichgewichtsuntersuchungen (S. B352) überein. Außerdem hält der Niederschlag größere oder kleinere Mengen Alkali zurück (vgl. auch [293, 629])). Über die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Niederschlages von der Wasserstoffionenkonzentration und dem Verhältnis Fe/P in der zu fällenden Lösung vgl. Angelescu, Balanescu[1104]). Bezüglich der magnetischen Suszeptibilität vgl. Welo[1074]). S. B 137.

Das gefällte Ferriphosphat ist in Essigsäure und in verdünnter Phosphorsäure praktisch unlöslich, es löst sich aber sehr leicht in Mineralsäuren*). Außerdem ist es in Weinsäure, Zitronensäure und deren Salzen leicht löslich, von welcher Eigenschaft man bei der Herstellung pharmazeutischer Präparate Gebrauch macht. Durch Alkalilauge wird das Phosphat unter Bildung von Ferrihydroxyd zersetzt. Durch einen großen Überschuß an Natriumcarbonat ebenso durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in Anwesenheit von Natriumphosphat wird der Niederschlag gelöst[26]). Über Löslichkeit des Ferriphosphates in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration vgl. Atkins[886]).

Durch Wasser wird das gefällte Ferriphosphat allmählich in Hydroxyd und freie Phosphorsäure gespalten. Je länger man den Niederschlag mit Wasser behandelt, desto mehr Phosphorsäure löst sich und desto mehr nähert sich der Rückstand in seiner Zusammensetzung dem Ferrihydroxyd. Durch höhere Temperatur wird die Zersetzung beschleunigt. Ebenso wird sie durch alkalisch reagierende Salze, wie Alkalicarbonate oder Acetate vermehrt. Neutrale Salze wirken teils beschleunigend auf die Zersetzung, teils ist eine bestimmte Wirkung nicht festzustellen[293, 427])

---

*) Die praktische Unlöslichkeit von $FePO_4 \cdot aq$ in Essigsäure findet in der quantitativen Analyse Anwendung, indem man auf diesem Wege die Phosphorsäure aus Lösungen beseitigen und evtl. der Bestimmung zuführen kann.

Basische Ferriphosphate finden sich als Bestandteile des Limonits, sowie als Grüneisenstein, Kraurit, Dufrenit ($2\,Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3$ aq, rhombisch) Kakoxen, $2\,Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 12$ aq, Delvauxit, Beraunit oder Eleonorit ($3\,Fe_2O_3 \cdot 2\,P_2O_5 \cdot 8\,H_2O$, monoklin) (vgl. z. B. [984])). Künstlich sind kristallisierte basische Ferriphosphate noch nicht erhalten worden. Amorphe basische Salze können durch Einwirkung von Lauge oder Ammoniak auf $FePO_4$ als rotbraune Pulver gewonnen werden. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Produkte hängt, wie in ähnlichen Fällen, sehr von der Art der Herstellung ab. Rammelsberg[61]), Wittstein[63]) und Millot[192]) schreiben dem aus der salzsauren Ferriphosphatlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällten Niederschlag bestimmte Formeln ($2\,Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot nH_2O$; $3\,Fe_2O_3 \cdot 2\,P_2O_5 \cdot nH_2O$) zu, die mit denen der Mineralien übereinstimmen; es ist aber fraglich, ob es sich tatsächlich um definierte Verbindungen handelt.

Phosphatoferrisäuren (Saure Ferriphosphate).

Ortho-Phosphorsaure Ferrisalzlösungen.

In den Lösungen des Ferrioxydes oder der Ferrisalze in Phosphorsäure ist das Eisen komplex gebunden, denn sie zeigen ein von dem der normalen Ferrisalzlösungen in vieler Beziehung abweichendes Verhalten. Die Lösungen besitzen ein sehr niedriges Oxydationspotential, das bei steigendem PO_4'''-Gehalt weiter abnimmt (vgl. Peters[347]), Carter, Clews[864]), sowie Teil A). Dementsprechend geben sie auf Zusatz von Jodkalium keine oder nur eine spurenweise Jodabscheidung, eine Tatsache, von der man in der analytischen Chemie z. B. bei der jodometrischen Bestimmung des Kupfers neben Eisen Gebrauch macht. Auch schweflige Säure wird durch Ferrisalze in Gegenwart von Phosphorsäure nicht oxydiert, im Gegenteil wird das Ferrophosphat in phosphorsaurer Lösung durch schweflige Säure zu Ferrisalz oxydiert unter gleichzeitiger Reduktion des SO_2 zu Schwefel (vgl. Carter, Butler[848]) und S. B 20).

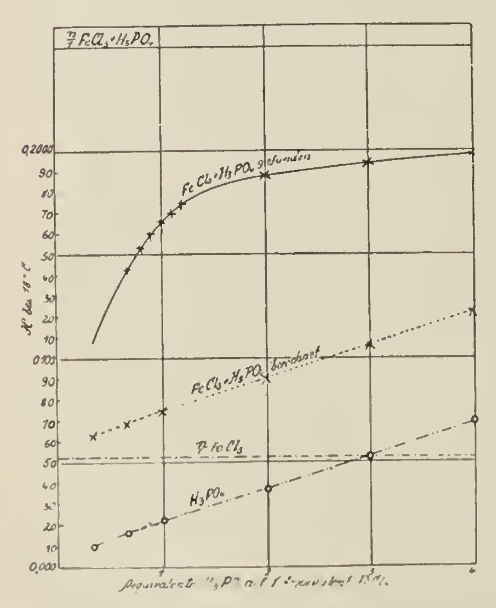


Fig. B 128. Spez. elektr. Leitfähigkeit (×) von Gemischen von $\frac{n}{1}$-$FeCl_3$ und H_3PO_4 nach Dede[816]).

In phosphorsaurer Lösung bleibt ferner die Ferrireaktion mit Alkalirhodanid aus[187]). Die gelbe Farbe der salzsauren Ferrichloridlösung verschwindet auf Zusatz von Phosphorsäure, was bei der bekannten Eisenbestimmung nach Zimmermann-Reinhardt Anwendung findet. Nach Cohen[480]) wird eine mit überschüssiger Phosphorsäure versetzte Ferrilösung durch Ammoniak nicht gefällt, was Dede[816]) bestreitet. Doch gab schon Berzelius[26]) an, daß Ferriphosphat in Anwesenheit von Alkaliphosphat durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in Lösung gebracht wird.

Dede[816]) bestimmte die Leitfähigkeit der Gemische von Ferrichlorid und Phosphorsäure. Er fand, daß die Leitfähigkeit mehr als das Doppelte der additiven beträgt. Die entsprechenden Zahlen sind in Fig. B 128 graphisch dargestellt.

Man sieht, daß der Hauptanstieg der Leitfähigkeit beendet ist, wenn für ein Mol Ferrichlorid etwa 1 Mol Phosphorsäure zugesetzt wurde. Gleichzeitig verschwindet die gelbe Farbe des Ferrichlorides vollständig. Hieraus schließt Dede, daß sich in der Lösung zunächst eine gemischtkomplexe Ferrisäure von der Zusammensetzung $H_3[Cl_3FePO_4]$ bilde, deren Isolierung aber nicht gelang.

Saure Orthophosphate (Phosphato-Ferri-Säuren).

Von der dreibasischen Ortho-Phosphorsäure sind als saure Ferrisalze zu erwarten: das sekundäre $Fe_2H_3(PO_4)_3 = Fe_2(PO_4H)_3$ und das primäre $FeH_6(PO_4)_3 = Fe(PO_4H_2)_3$; das letzte ist gut bekannt (siehe unten), das erste aber noch nicht rein erhalten worden; es scheint sich unter den Produkten wechselnder Zusammensetzung zu finden, die Erlenmeyer und Heinrich[204]) bei der Oxydation phosphorsaurer Ferrophosphatlösungen an Luft erhielten. Unter Bedingungen, wo man die Bildung von $Fe_2(PO_4H)_3$ erwarten könnte, tritt gewöhnlich ein gemischt primär-sekundäres Salz $Fe(PO_4H)''\,(PO_4H_2)' = FeH_3(PO_4)_2 \cdot aq$ auf, das bereits Winkler (1831) erhalten hat. Man betrachtet die sauren Ferriphosphate $FeH_3(PO_4)_2 \cdot aq$ und $Fe(PO_4H_2)_3 \cdot aq$ neuerdings gewöhnlich als komplexe Phosphatoferrisäuren, wozu einmal die Existenz entsprechender Salze, andererseits die soeben besprochene Komplexbildung in Lösung berechtigt.

Diphosphatoferrisäure, $H_3[Fe(PO_4)_2] + 2{,}5\,HO_2$, kristallisiert aus Lösungen von Ferriphosphat oder Ferrihydroxyd in konzentrierter Phosphorsäure bei Zimmertemperatur aus[22, 204, 816]); über ihr Existenzgebiet neben Lösungen s. S. B 352.

Die Verbindung bildet luftbeständige, mikroskopische Kriställchen (quadratische Prismen[204]), sechsseitige Pyramidenstümpfe[816]), Nadeln[847])) von intensiv rosaroter Farbe. Das Salz wird von kaltem Wasser kaum angegriffen, durch heißes Wasser wird es unter Bildung des kristallinischen Ferriphosphates (vgl. S. B 348) zerlegt. Auch Methyl- und Äthylalkohol bewirken diese Zersetzung. Durch Äther wird die Verbindung nicht angegriffen und kann durch diesen von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden.

Triphosphatoferrisäure, $Fe(PO_4H_2)_3 = [Fe(PO_4)_3]H_6$, wurde von Erlenmeyer und Heinrich[204]) und von Hautefeuille und Margottet[263]) durch rasches Eindampfen einer Lösung von Ferrihydroxyd in konzentrierter Phosphorsäure auf dem Wasserbade erhalten. Ihr Existenzgebiet neben Lösungen ist aus Fig. B 130 ersichtlich. Rosarote mikroskopische rhombische Tafeln, die an der Luft zerfließen und dabei allmählich in die Diphosphatoferrisäure übergeben. Im Exsikkator über Schwefelsäure ist die Substanz haltbar.

Erhitzt man die Lösung des Ferrihydroxydes in der konzentrierten Phosphorsäure höher als auf 100°, so entstehen wasserärmere Produkte und zwar nach Hautefeuille und Margottet[263]) zwischen 150° und 200° schwach rötliche rechteckige Blättchen von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 3\,P_2O_5 \cdot 4\,H_2O = 2\,FeH_4(P_2O_7)PO_4$, über 200° das Ferrimetaphosphat $Fe_2O_3 \cdot 3\,P_2O_5 = 2\,Fe(PO_3)_3$ (vgl. S. B 357), in denen also bereits eine Anhydrisierung der Phosphorsäure stattgefunden hat.

Die Konstitution der Phosphatoferrisäuren ist insofern nicht vollständig sichergestellt, als die Basizität der Säuren unbekannt ist. Demnach sind für die Diphosphatoferrisäure die Annahmen $[Fe(PO_4)_2]H_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$ und $[Fe(PO_4H)_2]H \cdot 2{,}5\,H_2O$ zulässig, je nachdem man die Verbindung als drei oder einbasisch ansieht, für die Triphosphatoferrisäure ergeben sich die folgenden Möglichkeiten: $[Fe(PO_4)_3]H_6$; $[Fe(PO_4H)_3]H_3$ oder $\left[Fe\begin{matrix}(PO_4H_2)_2\\ PO_4H\end{matrix}\right]H$ (Weinland, Ensgraber[629])).

Salze der Phosphatoferrisäuren s. S. B 354.

Das System $Fe_2O_3 — P_2O_5 — H_2O$:

Die Gleichgewichtsverhältnisse in dem genannten System wurden nach der Methode von Roozeboom von Cameron und Bell[481]) bei relativ niedrigen Phosphorsäurekonzentrationen für eine Temperatur von 25° untersucht. Carter und Hartshorne[847]) dehnten die Untersuchungen bis zu hohen Phosphorsäurekonzentrationen aus und arbeiteten außer bei 25° auch bei 70°. Bei diesen Temperaturen kommt die Bildung von Pyro- oder Metaphosphorsäure nicht in Betracht. Die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche bei 25° sind in der folgenden Tabelle und in Fig. B 129 wiedergegeben.

Isotherme von 25° im System $Fe_2O_3 — P_2O_5 — H_2O$.
(Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.)

Versuch-Nr.	Flüssige Phase		Feuchter Bodenkörper		Beobachter
	Proz. Fe_2O_3	Proz. P_2O_5	Proz. Fe_2O_3	Proz. P_2O_5	
A	0,0105	0,942	15,11	13,81	Cameron und Bell[481])
B	0,0205	1,984	19,35	17,90	
C	0,0384	2,838	23,11	22,54	
D	0,0611	3,770	15,13	17,73	
E	0,0849	4,706	20,43	23,37	
1	Spur	5,93	9,57	14,3	Carter und Hartshorne[847])
2	0,23	10,1	11,35	17,5	
3	1,40	14,1	24,40	27,1	
4	2,43	19,8	21,49	27,7	
5	4,42	21,7	21,36	28,3	

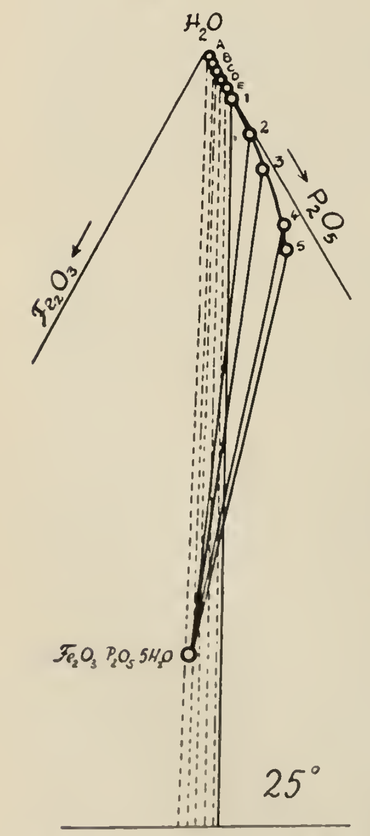


Fig. B 129. System Fe_2O_3—P_2O_5—H_2O bei 25°.

Die Versuche wurden mit einem gefällten Ferriphosphat ausgeführt, das etwas Alkali enthielt. Cameron und Bell schließen aus dem nahezu parallelen Verlauf der Verbindungslinien zwischen Zusammensetzung der flüssigen und festen Phase (in Fig. B 129 gestrichelt) in dem Dreieckdiagramm, daß die feste Phase eine feste Lösung von Phosphorsäure in $FePO_4 \cdot x\,H_2O$ ist, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich ändert. Der Versuch mit der niedrigsten Phosphatkonzentration bei Carter und Hartshorne bestätigt dieses Ergebnis. Die in den niedrigen Phosphatkonzentrationen auftretenden Bodenkörper scheinen demnach dem oben beschriebenen amorphen Ferriphosphat zu entsprechen. Mit steigender Phosphorsäurekonzentration laufen die nach der Restmethode von Schreinemakers erhaltenen Linien deutlich in dem Punkt zusammen, der der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ entspricht. Das Hydrat $FePO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O$ (siehe S. B 348) bildet also in diesem Gebiete den beständigen Bodenkörper. Versuche mit noch höherer Phosphorsäurekonzentration führten bei 25° zu unregelmäßigen Resultaten, offenbar weil sich die Gleichgewichte zu langsam einstellen.

In den Versuchen bei 70° wurde gefälltes Ferrihydroxyd mit Phosphorsäure verschiedener Konzentration bis zur Erreichung der Gleichgewichte geschüttelt, was einige Tage in Anspruch nahm. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle und in Fig. B 130 dargestellt.

Isotherme von 70° im System Fe_2O_3 — P_2O_5 — H_2O nach Carter und Hartshorne[847].
(Gewichtsprozente.)

Versuch-Nr.	Flüssige Phase		Feuchter Bodenkörper		Zusammensetzung u. mikroskop. Prüfung des Bodenkörpers
	Proz. Fe_2O_3	Proz. P_2O_5	Proz. Fe_2O_3	Proz. P_2O_5	
1	Spur	4,07	9,9	12,26	$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot xH_2O$ u. adsorb. H_3PO_4 Amorph.
2	weniger als 0,1	6,38	5,1	9,99	$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ Keine bestimmte Kristallform sichtbar.
3	0,195	14,08	6,00	17,24	
4	0,252	16,24	7,35	20,00	
5	1,08	23,56	6,29	25,45	
6	1,85	27,03	15,25	30,81	
7	4,49	35,46	11,4	35,75	
8	5,45	37,43	17,8	37,33	
20	7,12	43,92	—	—	
19	7,21	47,27	16,4	47,33	$Fe_2O_3 \cdot 2\,P_2O_5 \cdot 8\,H_2O$ (= $FeH_3(PO_4)_2 \cdot aq$) Nadeln.
18	7,25	47,87	14,66	48,5	
17	7,53	49,76	15,99	49,50	
16	8,10	52,32	15,13	51,11	
15	9,79	53,2	14,3	54,7	$Fe_2O_3 \cdot 3\,P_2O_5 \cdot 10\,H_2O$ (= $Fe(PO_4H_2)_3 \cdot aq$) Hexagonale Blättchen.
14	9,50	54,42	15,00	54,29	
13	8,68	55,84	14,2	55,86	
11	5,28	58,07	—	—	$Fe_2O_3 \cdot 3\,P_2O_5 \cdot 6\,H_2O$ (= $Fe(PO_4H_2)_3$). Gestreckte hexagonale Blättchen.
10	4,42	59,12	8,38	59,57	
9	3,46	60,47	8,46	60,73	

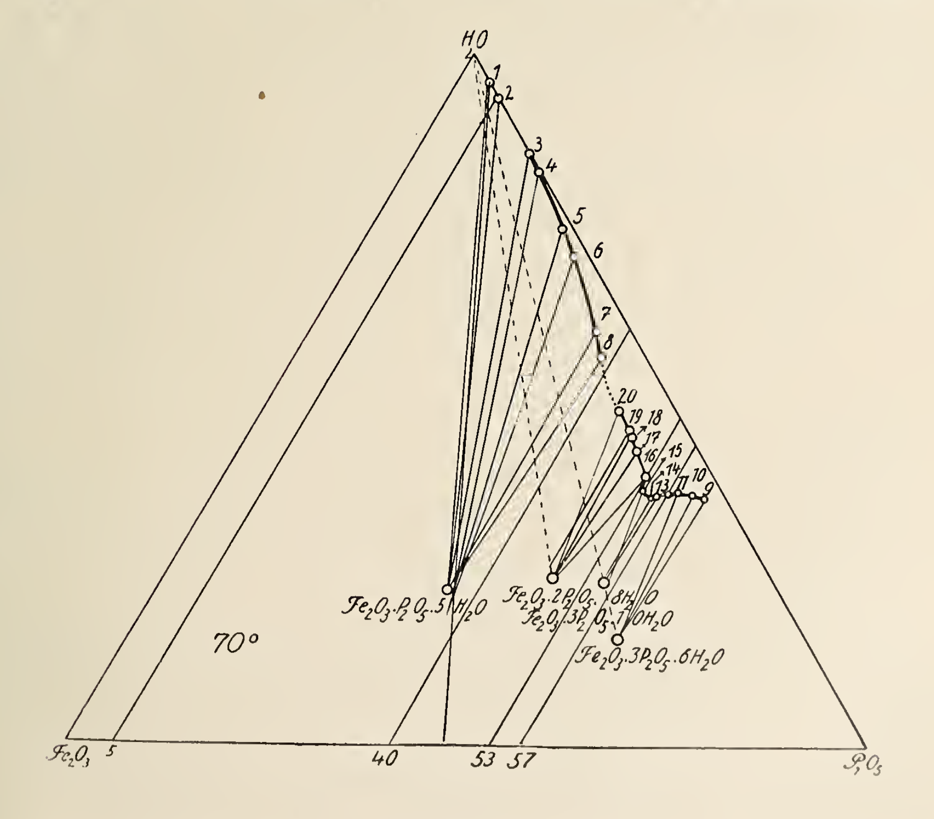


Fig. B 130. System Fe_2O_3—P_2O_5—H_2O bei 70° nach Carter und Hartshorne[817].

Die Versuche deuten auf das Vorhandensein von fünf verschiedenen festen Phasen, die mit Lösungen von steigendem Phosphorsäuregehalt im Gleichgewicht stehen. Die Knickpunkte der Löslichkeitskurven konnten experimentell nicht festgestellt werden, ihre ungefähre Lage ist durch Linien parallel zur H_2O-Fe_2O_3-Seite des Dreiecks in Fig. B 130 angedeutet. Die Linien liegen, wie man sieht, annähernd bei 5, 40, 53 und 57 Proz. P_2O_5, was Konzentrationen von 2,1, 26, 41 und 43 Äquivalenten Phosphorsäure entspricht. Den breitesten Raum nimmt das Salz $FePO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O$ ein, welches in Lösungen von 2,1—26 n-H_3PO_4 beständig ist. Seine Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab. In Lösungen, die schwächer sind als 2n-H_3PO_4 ist das amorphe adsorbierende Ferriphosphat der Bodenkörper. Zwischen 26 und 41n-H_3PO_4 ist die Diphosphatoferrisäure beständig, während bei den höchsten Phosphorsäurekonzentrationen das Existenzgebiet der Triphosphatoferrisäure $[Fe(PO_4)_3]H_6$, und eines Hydrates $Fe_2O_3 \cdot 3\,P_2O_5 \cdot 10\,H_2O = [Fe(PO_4)_3]H_6 \cdot 2\,H_2O$ liegt, dessen Existenz aber nicht sichergestellt ist. Es muß bemerkt werden, daß die Analysenergebnisse der vorstehenden Versuche nicht ganz exakt sind, was man auch daraus sieht, daß die einer festen Phase entsprechenden Linien sich nicht genau in einem Punkte schneiden. Dies hängt mit den Schwierigkeiten zusammen, die sich beim Arbeiten mit den meist sehr viskosen Flüssigkeiten einstellen.

Salze der Phosphatoferrisäuren (Doppelsalze des Ferriphosphates)

sind in größerer Zahl bekannt. Die meisten wurden von Weinland und Ensgraber[629]) hergestellt, das Ammoniumsalz $[Fe(PO_4)_2]{}^{H_2}_{NH_4}$ wurde von Cohen[480]) aufgefunden. Die Salze kristallisieren aus den phosphorsauren Lösungen der Komponenten. Sie bilden blaßrot gefärbte feinkristallinische Pulver, die in Wasser schwer löslich sind. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich langsam unter Bildung von $FePO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O$. Alkalien und Alkalicarbonate zersetzen schon in der Kälte unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und Ferriphosphat. In verdünnter Salzsäure und in verdünnter warmer Salpetersäure sowie in 25 proz. Phosphorsäure sind sie löslich. Wegen der magnetischen Suszeptibilität der Salze vgl. S. B 137.

Die Konstitution der Verbindungen ist insofern nicht genau bekannt, als die Basizität der Phosphatoferrisäure nicht feststeht (vgl. S. B 351). In den Salzen ist stets nur ein Atom eines einwertigen Metalles mit einem Mol der Säure verbunden. Faßt man demnach z. B. die Diphosphatoferrisäure als dreibasisch, die Triphosphatoferrisäure als sechsbasisch auf, so erscheinen die Salze als saure Salze. Im folgenden sind sie in dieser Art angeschrieben, trotzdem die Formulierung als normale Salze wahrscheinlicher sein dürfte (vgl. Rosenheim, Thon[1023])).

Bekannt sind die Salze: $[Fe(PO_4)_2]H_2 \cdot Na + 1$ oder $3\,H_2O$, — $[Fe(PO_4)_2]H_2 \cdot NH_4$, — $(Fe(PO_4)_2H_3)_3NH_3 \cdot 7\,H_2O$, — $[Fe(PO_4)_3]H_5 \cdot Na \cdot H_2O$, — $3\,[Fe(PO_4)_2]H_3 + [Fe(PO_4)_3]H_6 + 1{,}5\,NH_3 + 10\,H_2O$, ferner ein Pyridiniumsalz und zwei basische Salze nicht näher festgestellter Konstitution.

Ferroferriphosphate sind in den blaugrünen, blauen bis schwarzen Varietäten des natürlich vorkommenden Vivianites enthalten, der in seiner ursprünglichen farblosen Form reines Ferrophosphat ist (vgl. S. B 75). Farbe und Gestalt ändern sich mit dem Verhältnis von zwei- zu dreiwertigen Eisen in dem Material. Nähere Angaben über den Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung, sowie eine eingehende Besprechung der einschlägigen Literatur findet man bei Bancroft und Cunningham[1163]). Künstlich werden Ferroferriphosphate erhalten, indem man Ferrosalze mit Natriumphosphat fällt und den anfangs weißen

Niederschlag der oxydierenden Wirkung der Luft aussetzt, oder indem man Gemenge von Ferro- und Ferrisalzen mit Natriumphosphat fällt. Die Zusammensetzung der amorphen Produkte ist sehr schwankend und die ihnen früher mitunter zugeschriebenen Formeln entbehren der Begründung (vgl. z. B. [61, 90, 94])).

Kristallisierte Ferro-Ferriphosphate, also künstliche Vivianite — sind verschiedentlich dargestellt worden; Cesàro[237]) erhielt sie durch freiwillige Luftoxydation einer Lösung von Ferrophosphat in Flußsäure (vgl. auch van Bemmelen und Klobbie[379])). Sehr schöne luftbeständige Kristalle von Ferro-Ferriphosphat entstehen nach Ipatiew und Nikolajew[982]), wenn man auf Ferriphosphat in Gegenwart von Wasser Wasserstoff unter Druck (von 350—360 Atm.) einwirken läßt. Je nach dem angewendeten Druck (P) und der Temperatur (T) haben die Kristalle verschiedenen Gehalt an Ferro- und Ferrieisen und demnach eine verschiedene Färbung. In Fig. B 131 sind der Prozentgehalt der Kristalle an FeO und ihre Farbe in Abhängigkeit von dem Produkt aus Druck und Temperatur eingezeichnet.

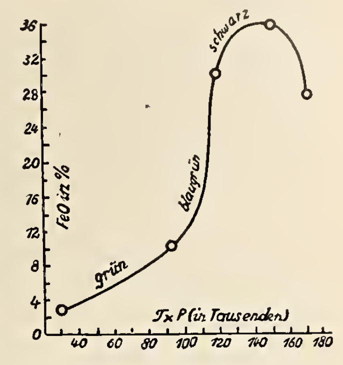


Fig. B 131. Reduktion von Ferriphosphat durch Wasserstoff unter Druck nach Ipatiew und Nikolajew[982]).

Ferripyrophosphat und Komplexsalze.

Ferripyrophosphat, $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot aq$, fällt aus Ferrisalzlösungen mit Natriumpyrophosphat als gelblichweißer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 110° 9 Mole Wasser enthält (vgl. z. B. [152, 153])). Orthophosphat bildet sich bei dieser Umsetzung nicht[380]). Ein Pyro-Orthophosphat $FeH_4(P_2O_7)$ (PO_4) ist bereits S. B 351 erwähnt worden.

Nach Oliveri-Mandalà[795]) lösen sich in einem Liter Wasser von 25° 0,0050 g-Mol. des Salzes, bei 50° 0,0082 g-Mol. In Essigsäure ist das Salz unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Mineralsäuren, ebenso in Ammoniak (s. S. B 356), in Natriumcitrat und in Natriumpyrophosphatlösungen. (Persoz[66]) und alle späteren.) Löslichkeit von $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9\,H_2O$ in $Na_4P_2O_7$-Lösungen bei 30,4° nach[795])

g-Mole $Na_4P_2O_7$/l	0,14	0,20	0,26	0,32	0,38
g-Mole $Fe_4(P_2O_7)_3$/l	0,050	0,072	0,094	0,114	0,134

Die gesättigte Lösung des frisch gefällten Ferripyrophosphates in Natriumpyrophosphatlösung enthält unabhängig von der Temperatur und der Konzentration der Pyrophosphatlösung die Bestandteile im Verhältnis 1 $Fe_4(P_2O_7)_3$: 3 $Na_4P_2O_7$. Zu dem gleichen Molverhältnis kommt man durch Auflösen von Ferrichlorid in Natriumpyrophosphatlösung, bis ein bleibender Niederschlag entsteht[152, 507, 795]). In der gelbgrün gefärbten Lösung ist also sehr wahrscheinlich ein Komplexion von der Zusammensetzung $[Fe_2(P_2O_7)_3]''''''$ enthalten (bezüglich einer anderen Ansicht siehe [677])). Dieser Komplex ist sehr beständig, denn die Lösung gibt die normalen Ferrireaktionen nicht. Durch Rhodan wird sie nicht gefärbt, mit Ammoniak entsteht keine Fällung, sondern eine rote Lösung, Ammoniumsulfid erzeugt zunächst eine Grünfärbung und erst nach einiger Zeit einen Niederschlag[66]). Aus Jodkalium wird kein Jod frei gemacht[428]), im Gegenteil wird das Ferroeisen bei Gegenwart von Natriumpyrophosphat durch Jod zu Ferrieisen oxydiert[591]). Die dem Komplexion entsprechende Säure, die Pyrophosphatoferrisäure, $[Fe_2(P_2O_7)_3]H_6 \cdot 7{,}5\,H_2O$, wurde von Pascal[507]) durch Erhitzen von Ferripyrophosphat mit Pyro-

phosphorsäure in Aceton am Rückflußkühler als weißer amorpher, in Wasser schwer löslicher Stoff erhalten, der unter der Mutterlauge nach Monaten kristallinisch wird und dann graurosafarbene hexagonale Prismen bildet. Die amorphe Verbindung ist in Alkalien und Säuren leicht löslich, die kristallisierte wird durch Alkalilauge schwer angegriffen. Beim Erhitzen auf Rotglut geht die Verbindung in Ferrimetaphosphat über (vgl. S. B 357). Über die magnetische Suszeptibilität vgl. Welo[1074]) S. B 137.

Das **Natrium-Ferripyrophosphat** ist aus seinen Lösungen nur schwer kristallisiert zu erhalten[66, 180, 985]).

In sehr geringer Menge entsteht das Salz, wenn man die angegebene Lösung mehrere Tage sich selbst überläßt. Durch Zusatz von Natriumchlorid oder Essigsäure wird die Ausbeute zwar verbessert, doch ist das Salz dann unrein (Pascal[507])). In größerer Menge kann das Salz durch Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure gewonnen werden (Rosenheim, Triantaphyllides[696])) oder durch Versetzen der Lösung mit Alkohol unter starkem Rühren[69, 142, 795]), oder schließlich, wenn man durch die Lösung von Natrium-Ferropyrophosphat (siehe S. B 78) mehrere Stunden Luft leitet und die Flüssigkeit dann in Eis kühlt (Rosenheim, Frommer, Händler[981]). Natrium-Ferripyrophosphat bildet blaßviolette mikroskopische Kristalle. Über die magnetische Suszeptibilität des Salzes vgl. S. B 135 sowie [507, 592, 575, 626]). In Wasser ist die Verbindung langsam unter Zersetzung löslich, daher kann sie durch Waschen mit Wasser nicht von der Mutterlauge befreit werden. Löslichkeitsbestimmungen in Natriumchlorid- und -citratlösungen siehe bei [795]).

Die Angaben über die Zusammensetzung des Salzes weisen wegen der Schwierigkeiten der Reindarstellung Widersprüche auf. Nachstehend sind die von neueren Autoren angegebenen Formeln zusammengestellt:

$Na_6[Fe_2(P_2O_7)_3] \cdot 7\ (9)\ H_2O$[507, 795]),
$Na_8[Fe_4(P_2O_7)_5] \cdot 14$ bzw. $28\ H_2O$[69, 142, 696]),
$Na_2[Fe(OH)P_2O_7] \cdot 1{,}5$ bzw. $5\ H_2O$[981]),
$Na_3[Fe(OH)_2P_2O_7] \cdot 4\ H_2O$[981]).

Eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Formel ist bisher nicht möglich.

Ein Natriumferripyrophosphat von der Zusammensetzung $Na_2Fe_2(P_2O_7)_2$ soll nach Jörgensen[197]) durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit Eisenoxyd entstehen.

Das **Kalium- und Ammoniumsalz** der Ferripyrophosphorsäure konnten bisher nicht erhalten werden. Die **Silber- und Kupfersalze**, $Ag_6[Fe_2(P_2O_7)_3] \cdot 4\ H_2O$ bzw. $Cu_3[Fe_2(P_2O_7)_3] \cdot 12\ H_2O$ entstehen nach Pascal[507]) durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz in Form amorpher Niederschläge.

Ammoniakate des Ferriprophosphates: Das frisch gefällte Ferripyrophosphat löst sich in Ammoniak zu einer roten Flüssigkeit. In der folgenden Tabelle ist die Löslichkeit bei 0° in ihrer Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration nach Untersuchungen von Pascal[507]) angegeben:

Proz. NH_3:	0,884	1,59	3,71	4,72	5,93	7,91	5,92	8,26	10,55	15,96	18,83
Proz. $Fe_4(P_2O_7)_3$:	5,606	9,75	14,85	15,94	13,92	14,61	14,71	13,89	7,40	2,52	0.445
Bodenkörper:		$Fe_4(P_2O_7)_3$			viskoser, schwarzer Niederschlag			chamoixfarbene Klümpchen			

Die in den stark ammoniakalischen Lösungen auftretenden chamoixfarbenen Klümpchen haben die Zusammensetzung $Fe_4(P_2O_7)_3 + 8\ NH_3 + 0{,}04\ Fe(OH)_3 +$

58 H_2O; sie sind in Wasser zu einer roten Flüssigkeit löslich, in der alle Bestandteile maskiert sind.

Ein gelber Körper von der Zusammensetzung $Fe_4(P_2O_7)_3 + 8\,NH_3 + 32\,H_2O$ entsteht nach Pascal neben den erwähnten roten Klümpchen beim Eindunsten einer schwach ammoniakalischen Lösung von $Fe_4(P_2O_7)_3$, ein braunes Produkt $Fe_4(P_2O_7)_3 + 12\,NH_3 + 24\,H_2O$ bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf feuchtes $Fe_4(P_2O_7)_3$. Verschiedene kristallinische Niederschläge mit 1—1,5 Mol NH_3 pro 1 Atom Fe wurden durch Einwirkung von NH_3 auf Natriumferripyrophosphat gewonnen.

Aliphatische Amine geben mit dem Ferripyrophosphat ähnliche Produkte wie das Ammoniak. Anilin erzeugt eine rote Gallerte, Pyridin eine hellbraune Verbindung.

Ferrimetaphosphat, $Fe(PO_3)_3$, bildet sich beim Erhitzen von Eisenoxyd oder von Ferrisalzen mit überschüssiger Phosphorsäure auf Temperaturen von 200° bis zur beginnenden Rotglut[67, 223, 263, 269]. Weißes Pulver, oder nach Hautefeuille und Margottet[223, 263] schwach grünlichgelbe Kristalle, die je nach der Herstellungstemperatur dem rhombischen, triklinen oder monoklinen System angehören. Ob es sich hierbei um Polymorphie oder Salze der verschiedenen Metaphosphorsäuren handelt, ist ungewiß. Die Dichte ist 3,020, das Molekularvolumen 194[269]. Das Salz ist in verdünnten Säuren unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich.

Natriumferrimetaphosphat, $Na_3Fe(PO_3)_6$, entsteht analog dem Pyrophosphat[507]. Magnet. Suszeptibilität vgl. S. B 135. Silberferrimetaphosphat, $Ag_4Fe_4(P_2O_7)_3\,(PO_3)_4$, rötliche, rhomb., stark brechende Kristalle[223, 263].

Ferripyrophosphaminat, $Fe_2(P_2O_6NH_2)_2 + 2\,H_2O$, vgl. Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem. 6. Aufl. III, 371. Über Ferrithiophosphate, die vermutlich in den roten Lösungen enthalten sind, welche beim Versetzen einer Alkalithiophosphatlösung mit Ferrisalz entsteht, vgl. Kubierschky[237a].

Ferriarsenit, $FeAsO_3 + 5\,H_2O$, fanden Arzruni und Schütz[313] in dem Gußeisenzylinder eines Deaconapparates an den Kontaktkugeln. Ähnliche Beobachtungen liegen von Ježek und Šimek[678] vor. Das Salz bildet braunrote monokline Kristalle oder dünne Tafeln. Vgl. auch unten die Bildung aus $FeAsO_4$.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd vermag große Mengen arseniger Säure aus Lösungen aufzunehmen. Hierauf beruht die Wirkung des Ferrihydroxydes als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen.

Bunsen[28], dem die Entdeckung dieser Tatsache zu verdanken ist, Guibourt[43] u. a. nahmen an, daß die Aufnahme der arsenigen Säure auf der Bildung basischer Ferriarsenite beruhe, eine Auffassung, die in neuerer Zeit auch von Reychler[567] und Oryng[745] vertreten wird. Doch wiesen Biltz und Behre[429] nach, daß es sich hier um einen Adsorptionsvorgang handelt. Sie mischten Ferrihydroxyd mit Arsenigsäurelösungen verschiedener Konzentration und bestimmten nach eingetretenem Gleichgewicht die noch in Lösung verbliebene Menge x der arsenigen Säure, sowie die von dem Niederschlag aufgenommene Menge y. Zwischen y und x ergab sich die empirische Beziehung: $y^5 = 0{,}631\,x$.

Die Aufnahme der arsenigen Säure steigt also kontinuierlich mit der Konzentration der Arsenigsäurelösung. Der Vorgang ist vollständig umkehrbar. Bei 100° ergeben sich annähernd dieselben Resultate wie bei Zimmertemperatur. All dies spricht eindeutig für einen Adsorptionsvorgang, wozu außerdem noch die Tatsache kommt, daß die aufgenommene Menge arseniger Säure auch von der

Oberflächenbeschaffenheit des Ferrihydroxydes, also von der Art seiner Herstellung, von seinem Alter usw. abhängt. Weitere Untersuchungen über den Absorptionsvorgang vgl. [582, 651, 652, 746, 986, 1024, 1057, 1071]), sowie den Abschnitt Kolloidchemie.

Ferriarsenate.

Normales Ferriarsenat ist wasserfrei und in Form von Hydraten bekannt; außerdem existiert eine wasserhaltige amorphe, anscheinend kolloide Form des Salzes.

Das wasserfreie kristallisierte Ferriarsenat, $FeAsO_4$, beobachteten Ježek und Šimek[678]) auf den Tonkugeln eines Deaconapparates in Form schwarzer diamantglänzender monokliner Säulen vom spez. Gew. 4,32.

Ferriarsenat-2-Hydrat, $FeAsO_4 \cdot 2\,H_2O$, findet sich natürlich als Skorodit isomorph mit dem entsprechenden Phosphat (Strengit), s. S. B 348; künstlich kann es durch längeres Erhitzen von Eisen oder gefälltem Ferriarsenat mit überschüssiger Arsensäure auf etwa 150° im zugeschmolzenen Rohr erhalten werden[212, 366]) (vgl. auch [5])). Das Salz bildet graugrüne rhombische Oktaeder, a : b : c = 0,8687 : 1 : 0,9536, d = 3,28, die gegen kochendes Wasser, verdünnte und konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure indifferent sind, sich in verdünnter Salzsäure schwer, in konzentrierter vollständig lösen. Ammoniak löst mit blutroter Farbe, Alkalihydroxyd fällt Ferrihydroxyd.

Ferriarsenat-1-Hydrat, $FeAsO_4 \cdot H_2O$, entsteht nahezu quantitativ, wenn man Ferrihydroxyd mit 10 Molen Arsensäure und Wasser 5 Stunden lang im Bombenrohr auf 160° erhitzt (Rosenheim, Thon[1023]), vgl. auch [366])), oder wenn man Wasserstoff auf amorphes Ferriarsenat bei 355° unter 200—260 Atm. Druck kurze Zeit einwirken läßt. Länger dauernde Einwirkung des Wasserstoffes führt zur Bildung von Ferriarsenit, Ferroarsenit und schließlich zum metallischen Arsen (Ipatiew, Nikolajew[982])). Das Salz bildet weiße bis schwach grünlich gefärbte, wohl ausgebildete rhombische Kristalle.

Amorphes Ferriarsenat mit kleinen Mengen adsorbierten Ferrisalzes oder Alkaliarsenates wird durch Zusatz einer Ferrisalzlösung zur äquivalenten oder in geringem Überschuß vorhandenen Menge Alkaliarsenat erhalten, ferner durch Oxydation von gefälltem Ferroarsenat an der Luft.

Der Wassergehalt des weißen Niederschlages hängt wie der kolloider Stoffe von den Erzeugungsbedingungen, der Trocknungstemperatur usw. ab. In den bei 100° getrockneten Niederschlägen wurden meist 4—5 Mole Wasser gefunden[73, 127, 146, 161, 366, 445]).

Das gefällte Arsenat bildet nach dem Trocknen ein hellgelbes Pulver, das in Wasser praktisch unlöslich ist, aber bei längerer Einwirkung von kaltem, rascher von heißem Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt wird. In Mineralsäuren ist der Niederschlag leicht löslich, ebenso in Phosphor- und Arsensäure. Die letzteren Lösungen zersetzen sich beim Kochen.

Konzentriertes Ammoniak löst zu einer blutroten Flüssigkeit (Berzelius[5])); ist gleichzeitig Alkaliarsenat zugegen, so entstehen gelbe Lösungen[4]). Kalilauge zersetzt unter Bildung von Ferrihydroxyd[127]).

Basische Ferriarsenate: Der in der Natur vorkommende Pharmakosiderit, der regulär-hemiedrische, braungrüne Kristalle bildet, hat die Zusammensetzung $4\,Fe_2O_3 \cdot 3\,As_2O_5 \cdot 15\,H_2O$. Weiter wurde in Kanada ein Mineral von der Zusammensetzung $3\,Fe_2O_3 \cdot 2As_2O_5 \cdot 16\,H_2O$ (Ferrisymplessit) festgestellt[877b]). Metzke[366]) erhielt durch andauernde Behandlung von Ferriarsenat mit Wasser

bräunliche Körper, welche auf 4 Mole Fe_2O_3 3 Mole As_2O_5 enthielten. Es ist aber fraglich, ob die Stoffe bestimmte Verbindungen darstellen. Rosenheim und Thon[1023]) gewannen durch dreistündiges Erhitzen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd mit 3 Molen Arsensäure im Bombenrohr auf 160° einen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,Fe_2O_3 \cdot 2\,As_2O_5 \cdot 30\,H_2O$. Niederschläge mit demselben Molverhältnis von Fe_2O_3 und As_2O_5 entstehen durch Einwirkung von Ferrisalz auf Natriumarsenat, wenn eine der Komponenten in großem Überschuß vorhanden ist[366]).

Arsenatoferrisäuren (saure Ferriarsenate): Wie Dede[816]) feststellte, haben Gemische von Ferrichlorid und Arsensäure eine viel größere Leitfähigkeit als sich additiv aus der Leitfähigkeit der Komponenten ergibt (vgl. auch S. B 350). Dies deutet darauf hin, daß in der Lösung komplexe Arsenatoferrisäuren zugegen sind. Mit der Bildung solcher Komplexe hängt auch die Löslichkeit des Ferriarsenates in Arsensäure zusammen, ebenso die Tatsache, daß Ammoniak Ferriarsenat in Anwesenheit von Alkaliarsenat löst.

Die Diarsenatoferrisäure, $H_3[Fe(AsO_4)_2] \cdot 2{,}5\,H_2O$, kristallisiert aus Lösungen von Ferriarsenat in überschüssiger Arsensäure nach längerem Stehen in blaßblaugrünen kleinen Nadeln[1025]) (bezüglich des Wassergehaltes vgl. auch Dede[816])).

Saure Ferriarsenate von den Zusammensetzungen $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,As_2O_5 \cdot 22{,}5\,H_2O$ und $Fe_2O_3 \cdot 3\,As_2O_5 \cdot 16{,}7\,H_2O$ wurden von Metzke[366]) als amorphe Niederschläge erhalten. Die chemische Einheitlichkeit dieser Niederschläge ist aber nicht sichergestellt.

Die Gleichgewichte im **System: Fe_2O_3 — As_2O_5 — H_2O** wurden von Hartshorne[1025]) bei 25° im Bereiche von 2,6—23,1 Proz. As_2O_5 untersucht. Als feste Phasen treten auf: Fein verteiltes neutrales Ferriarsenat, $Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot x\,H_2O$ (x wahrscheinlich etwa 6) mit wechselnden Mengen adsorbierter Arsensäure und die Diarsenatoferrisäure $H_3[Fe(AsO_4)_2] \cdot 2{,}5\,H_2O$. Der Eisengehalt in der flüssigen Phase ist durchwegs sehr gering ($\leqq 0{,}1$ Proz), so daß sich die Wiedergabe des Diagrammes erübrigt. Die Gleichgewichte stellen sich sehr langsam ein und wurden zum Teil nicht erreicht.

Salze der Arsenatoferrisäuren: Kalium- und Natriumsalz der Diarsenatoferrisäure, $KH_2[Fe(AsO_4)_2]$ und $NaH_2[Fe(AsO_4)_2] \cdot H_2O$, wurden von Rosenheim und Thon[1023]) durch Erhitzen von Ferrihydroxyd und Kalium- bzw. Natriumhydroxyd mit überschüssiger Arsensäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° dargestellt. Es sind weiße mikroskopisch kleine Kristalle, die sich in Wasser nicht lösen. Das entsprechende Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot H_2[Fe(AsO_4)_2]$ entsteht nach Curtman[568]) durch Versetzen einer salzsauren Ferrichloridlösung mit überschüssigem Ammoniumarsenat in der Hitze.

Bariumsalz der Triarsenatoferrisäure, $Ba_3H_6[Fe(AsO_4)_3]_2$, bildet sich nach Rosenheim und Thon[1023]) unter ähnlichen Bedingungen wie die oben genannten Kalium- und Natriumsalze. Farblose, mikroskopische viereckige Tafeln.

Die vorgenannten Salze entsprechen in ihrer Zusammensetzung und den Eigenschaften vollkommen den Salzen der Phosphatoferrisäuren (S. B 354). Auch hier sind verschiedene Möglichkeiten für die Formulierung gegeben, je nachdem man die Arsenatoferrisäuren als ein- oder mehrbasisch ansieht.

Ein Cupriferriarsenat von der Zusammensetzung $2\,Fe_2O_3 \cdot CuO \cdot 2\,As_2O_5$ wurde von Arzruni und Schütz[313]) in der Deaconschen Kontaktmasse nach längerem Gebrauch beobachtet; schwarze trikline Nadeln.

Ferroferriarsenat, $6\,FeO \cdot 3\,Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 + 32\,H_2O$, soll nach Wittstein[146]) durch freiwillige Oxydation von feuchtem Ferroarsenat entstehen (vgl. auch [445])).

Ferrisulfarsenit und -sulfarsenat werden durch Fällung von Ferrisalzen mit Natriumsulfarsenit bzw. Sulfarsenat erhalten. Es sind grüne Niederschläge, die sich im Überschuß des Fällungsmittels mit schwarzer Farbe lösen (Berzelius, Lehrb. 1826, II, 773).

Ferriantimoniat wurde durch Fällung als hellgelbes Pulver erhalten (Berzelius).

Ferrisulfantimoniat fällt als schwarzer Niederschlag beim Versetzen einer Ferrisalzlösung mit Natriumsulfantimoniat. Die Zusammensetzung ist nicht sichergestellt[46]).

Ferrivanadate: Bei Zusatz von Ferrichlorid zu einer Ammoniumvanadatlösung fällt ein gelber, in starken Säuren leicht, in Essigsäure schwer löslicher Niederschlag aus. Er ist auch in konzentrierter $FeCl_3$-Lösung löslich und fällt beim Erhitzen der Lösung wieder aus. Unter Anwendung einer verdünnten Vanadatlösung (1,25 g NH_4VO_3 im l) hat der Niederschlag annähernd die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 4\,H_2O$, soll sehr hitzebeständig sein, bei 800° noch nicht sintern, bei 1200° schmelzen. Geht man von einer Vanadatlösung mit 8—20 g NH_4VO_3 im Liter aus, und löst den entstehenden Niederschlag in 4—5 Molen Säure, so fällt beim Erhitzen der Lösung ein tiefroter Niederschlag von der Formel $Fe_2O_3 \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 2\,H_2O$ aus, der schon bei 650—700° sintern, bei 800° schmelzen soll. (Adadurow, Boreskow[1144])). Über Anwendbarkeit der Eisenvanadinverbindungen als Katalysatoren vgl. Adadurow, Boreskow (l. c.), sowie Abschnitt „Katalyse".

Ferrimetastannat soll sich nach Antony und Mondolfo[357]) bilden, wenn Salpetersäure auf metallisches Zinn in Gegenwart von Ferrinitrat einwirkt. Ist gleichzeitig Phosphorsäure zugegen, so soll das Ferrisalz der Phosphorzinnsäure entstehen. In beiden Fällen dürfte es sich jedoch um Absorptionsverbindungen handeln.

Ferrichromate sind bereits in Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte, S. 399 behandelt worden. Nachzutragen wäre, daß Calcagni[933]) ebenso wie Elliot und Storer[122c]) den durch Behandeln von $Fe(OH)_3$ mit Chromsäure gebildeten braunen Körper als basisches Ferridichromat $Fe_2O(Cr_2O_7)_2$ ansehen, während nach Husain und Partington[987]) ein neutrales Ferridichromat $Fe_2(Cr_2O_7)_3$ vorliegt. Über ein Salz von der Zusammensetzung $2\,Fe_2O_3 \cdot 4\,CrO_3 \cdot H_2O$ vgl. Briggs[1116]).

Weinland und Mergenthaler[887]) fassen die von Hensgen[208a]) gewonnenen Doppelsalze in Analogie zu den entsprechenden Molybdaten als Salze der Dichromatoferrisäure auf, also als $[Fe(CrO_4)_2]\,K \cdot 2\,H_2O$ bzw. $[Fe(CrO_4)_2]\,NH_4$. Das Ammoniumsalz kristallisiert nach W. u. M. wasserfrei. Über die magnet. Suszeptibilität des K-Salzes vgl. S. B 137. Weinland und Mergenthaler stellten auch eine Pyridinverbindung $[Fe(CrO_4)_6]\,H_9(C_5H_5N)_3$, durch Versetzen einer Ferrinitrat und Chromsäure enthaltenden Lösung mit nicht zu viel Pyridin her. Orange gefärbtes, aus mikroskopisch rechtwinkligen Täfelchen bestehendes Pulver, in Wasser ziemlich löslich und aus Wasser umkristallisierbar. Geht man bei der Darstellung von $FeCl_3$ statt $Fe(NO_3)_3$ aus, so entstehen keine einheitlichen Produkte. Magnet. Suszeptibilität vgl. S. B 137.

Ferrimolybdate sind in Bd. IV/1, 2. Hälfte, S. 632 und 1049 behandelt. Nachzutragen ist, daß Fe_2O_3 und MoO_3 nach Tammann und Westerhold[934])

beim Erhitzen auf 800° keine Verbindung eingehen. Die Reaktionswärme bei der Fällung von Ferrichlorid oder -nitrat mit Natriummolybdat wurde bestimmt und daraus die Bildungswärme des Niederschlages $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot xH_2O$ aus nicht gelösten Fe_2O_3 und MoO_3 im Mittel zu — 29,3 kcal. berechnet. Der Niederschlag stellt aber möglicherweise ein Gemenge von $Fe(OH)_3$ und $MoO_3 \cdot aq$ vor. Über Gallerten von Ferrimolybdat vgl. Prakash, Dhar[1143]).

Ferriwolframate: Zu dem in Bd. IV/1, 2. Hälfte, S. 823 und 1050 Gesagten ist nachzutragen, daß nach Tammann und Westerhold[934]) Fe_2O_3 und WO_3 beim Erhitzen auf 800° keine Verbindung bilden. Die Bildungswärme des bei der Fällung von Ferrichlorid oder -nitrat mit Natriumwolframat entstehenden Niederschlages $Fe_2(WO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ wurde wie bei Molybdat bestimmt und ergab sich im Mittel zu + 7,2 kcal. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Niederschlag ein Gemenge von Ferrihydroxyd und hydratischem WO_3 darstellt. Über Gallerten von Ferriwolframat vgl. Prakash, Dhar[1143]).

Ein **Ferriuranat** bestimmter Zusammensetzung ist nicht bekannt. Nach Tammann und Rosenthal[988]) tritt beim Erhitzen von Fe_2O_3 mit UO_3 auf 600° ein etwa 15 Proz. betragender Reaktionsumsatz ein. Eine Wärmeentwicklung ist nicht zu beobachten.

Ferricarbonat: Das normale Ferricarbonat ist nicht bekannt. Aus Ferrisalzlösungen fallen auf Zusatz von Alkali- oder Ammoniumcarbonat braune Niederschläge von basischen Ferricarbonaten aus, deren Zusammensetzung sehr von den Versuchsbedingungen abhängt. Durch Wasser werden sie besonders bei höherer Temperatur rasch in Ferrihydroxyd und Kohlensäure zerlegt. Von verschiedenen Autoren (vgl. u. a. [95, 104, 128, 302, 542])) werden für die unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Niederschläge Formeln angegeben, die aber sehr zweifelhaft sind.

Der aus Ferrisalzlösungen mit Ammoniumcarbonat gefällte Niederschlag ist in überschüssigem Ammoniumcarbonat leicht zu einer blutroten Flüssigkeit löslich. In dieser Lösung ist das Eisen komplex gebunden, denn es ist durch Ferrocyankalium nicht nachweisbar (Hauser[446])). Auch in Kaliumbicarbonat ist das Ferrihydroxyd unter Bildung einer gelben bis roten Flüssigkeit löslich, die ein eisenhaltiges Anion $(FeCO_3)_3'''$ [?] enthält (Luther, Krsnjavi[447])). Auf die Existenz eines kolloiden Carbonatkomplexes deutet auch der Umstand, daß CO_2 in einem konzentrierten $Fe(OH)_3$-Sol um 20% löslicher ist als in reinem Wasser (Gatterer[994d])).

Ein **Ammoniumferroferricarbonat,** $\overset{II}{Fe_2}(NH_4)(CO_3)_3\,\overset{III}{Fe}O \cdot 2\,H_2O$, entsteht nach Hauser[446]), wenn man eine mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzte Ferrosalzlösung an der Luft stehen läßt, in mikroskopischen doppelbrechenden Prismen, die in frischem Zustande hellgrün gefärbt sind, sich aber an der Luft rasch dunkler färben, um über ein olivgrünes Zwischenprodukt in Ferrihydroxyd überzugehen. Alkalien scheiden aus dem Salz ein stark magnetisches Ferroferrioxyd ab.

Ferrisulfocarbonat fällt als roter Niederschlag aus der Lösung eines Ferrisalzes mit $CaCS_3$. Es zersetzt sich bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von CS_2 (Berzelius).

Ferrisalze organischer Säuren.

Übersicht.

Ferriverbindungen organischer Säuren sind in großer Zahl bekannt. Um die Aufklärung ihrer Konstitution haben sich besonders Weinland und seine Mitarbeiter verdient gemacht, die zeigten, daß die Ferrisalze organischer Säuren nicht als einfache Verbindungen erster Ordnung im Sinne Werners anzusehen sind, sondern als Komplexsalze. Nur in einem Falle liegt eine Andeutung für den Übergang des Komplexsalzes in ein einfaches Salz vor. Die rote wäßrige Lösung des trichloressigsauren Eisens wird durch überschüssige Trichloressigsäure entfärbt. Da das Ferriion farblos ist, kann man annehmen, daß die Lösung das einfache Salz, $[Fe(OH_2)_6](CCl_3 \cdot COO)_3$, enthält. Die Herstellung des Salzes im festen Zustande ist nicht gelungen[950].

Das Eisen tritt in den organischen Salzen als Bestandteil eines komplexen Kations oder komplexer Anionen auf. Außerdem sind einige Verbindungen bekannt, die als Nichtelektrolyte zu betrachten sind. (Vgl. hierzu die entsprechenden Verhältnisse bei den Chromisalzen; dieses Handbuch IV, 1, 2, S. 176 ff.)

Die **komplexen Kationen** sind bei fast allen Salzen gleichartig gebaut. Sie bestehen aus 3 Fe-Atomen und (in der Regel) 6 Äquivalenten der organischen Säure, wozu vielfach noch 1 oder 2 komplex gebundene (nicht salzbildend wirkende) Hydroxylgruppen treten. Bei den Acetaten ergeben sich demnach die folgenden Kationen,

$$(ac = CH_3 \cdot CO_2') \qquad [Fe_3ac_6]^{\cdots} \qquad \left[Fe_3 \begin{matrix} ac_6 \\ OH \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} \qquad \left[Fe_3 \begin{matrix} ac_6 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot}$$

und diese Typen finden sich bei zahlreichen anderen organischen Säuren, insbesondere bei allen Fettsäuren wieder.

Die Salze dieser Kationen sind in festem Zustande und in Lösung meist rot bis orange gefärbt.

Die **komplexen Anionen** sind verschieden zusammengesetzt, jedoch meist einkernig (Ausnahmen s. S. B 365). Als Beispiel seien die Ferrioxalationen $[Fe(C_2O_4)_2]'$ (olivenbraun), $[Fe(C_2O_4)_3]'''$ (grün) angeführt. Die komplexen Glykolate, Malonate usw. sind grün gefärbt, die Tatrate gelb, die Salizylate rot usw.

Der seltene Fall eines Nichtelektrolyten ist in dem basischen Ferribenzoat der Zusammensetzung $\left[Fe_3 \begin{matrix} (OCO \cdot C_6H_5)_4 \\ O \\ (OH)_3 \end{matrix}\right]$ verwirklicht.

Die Neigung der organischen Carbonsäuren, mit dem Eisen mehrkernige Kationen zu bilden, überwiegt bei weitem das Bestreben zur Bildung komplexer Anionen. Die nicht substituierten Monokarbonsäuren der aliphatischen und aromatischen Reihe geben mit Ausnahme der Ameisensäure nur komplexe Kationen. Von der Ameisensäure, die auch in manch anderer Hinsicht den Dicarbonsäuren (Oxalsäure) ähnelt, leitet sich auch ein grün gefärbtes Anion $[Fe(HCOO)_6]'''$ ab. (Über neuerdings aufgefundene Anionen mit Essigsäure, denen ähnliche mit Benzoesäure entsprechen, vgl. S. B 365.) Von den nicht substituierten Dicarbonsäuren geben Oxalsäure und Malonsäure ausschließlich Anionen, die übrigen bilden das Triferrikation. Von den substituierten aliphatischen Carbonsäuren sind bei der Weinsäure nur Anionen bekannt, die anderen liefern, soweit sie untersucht sind, außer Anionen

auch das dreikernige Kation. Von den aromatischen Säuren gibt die Salizylsäure sowohl Kationen wie Anionen (die bekannte Eisenreaktion der Salizylsäure ist auf die Bildung von Salzen zurückzuführen, die aus komplexem Anion und Kation zusammengesetzt sind), von den meisten übrigen kennt man nur das rote Kation.

Im folgenden sind die Salze des Eisens mit Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure näher behandelt.

Für die Ferriverbindungen anderer organischer Stoffe mögen als Ergänzung die folgenden Literaturhinweise genügen:

Chlor-, Jod- und Cyanessigsäuren[950]), Propionsäure[448, 949]), Milchsäure[664, 777]), Glykolsäure[664, 681, 950, 1147]), Citronensäure[775]), Bernsteinsäure[697]), Malonsäure[508, 733, 797, 950]), Fumarsäure[697]), Aconitsäure[697]), Benzoesäure[622, 989, 1054]), Salicylsäure[663, 702, 735, 822, 881]), m- und p-Oxybenzoesäure[663]), Nitro- und Amidobenzoesäuren[901]), Phthalsäuren, Naphthoesäure usw.[697]), Mekonsäure, Chinasäure[1055]).

Brenzkatechin und andere Phenole geben mit Fe komplexe Anionen[623, 822, 1145]), mit Acetylaceton existiert ein schön kristalisiertes Salz $Fe(O - \overset{\diagup CH_3}{C} : CH \cdot CO \cdot CH_3)_3$, das häufig Gegenstand von Untersuchungen war[368b, 450b, 722a, 994a, 994b]) und von dem sich zahlreiche Pyridinverbindungen ableiten[722a]).

Angaben über die Konstitution der organischen Eisenverbindungen findet man auch in Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, Stuttgart 1919. Über die räumliche Konfiguration der organischen Ferrisalze hat Reihlen[774, 822]) eingehende Betrachtungen angestellt.

Bezüglich der magnetischen Suszeptibilität organischer Ferrisalze vgl. S. B 136, 137, über die Lichtempfindlichkeit s. S. B 150 ff, Über den Nachweis labiler Verbindungen in Gemischen von $FeCl_3$ mit organischen Säuren durch Bestimmung der Extinktionskoeffizienten im Ultraviolett vgl. Ghosh und Mitra[1066]).

Die einzelnen Verbindungen.

Ferriformiate.

Fügt man zu der Lösung eines Ferrisalzes (1 Mol) ungefähr die äquivalente Menge Natriumformiat (3 Mole), so färbt sich die Lösung tiefrot. Verdünnt man die Lösung stark und erhitzt zum Kochen, so fällt das Eisen quantitativ als basisches Salz aus und kann so analytisch bestimmt werden (Tower[569])). In der roten Lösung befindet sich das Kation der Hexaformiato-triferribase $[Fe_3(HCOO)_6](OH)_3$. Das kristallisierte Formiat dieser Base wurde zuerst von Belloni[543]) hergestellt. Versuche, andere einfache Salze der Base wie das Chlorid, Dithionat, Sulfat, Chloroplatinat herzustellen sind im Gegensatz zum Verhalten der Acetatobase bisher erfolglos geblieben[653, 543]).

Weinland und Reihlen[653]) stellten fest, daß bei großem Überschuß an Natriumformiat, also z. B. bei Zusatz einer kleinen Menge einer konzentrierten Ferrichlorid- oder Nitratlösung zu einer gesättigten Lösung von Natriumformiat (50proz.) eine hellgrüne Flüssigkeit entsteht, in welcher das Eisen in Form des Anions der Hexaformiato-Ferrisäure $[Fe(HCOO)_6]H_3$ vorhanden ist. Dies Anion ist ein vollkommenes Analogon des grüngefärbten Trioxalatoferrianions, $[Fe(C_2O_4)_3]'''$. Setzt man zu einer Ferrisalzlösung allmählich steigende Mengen von Formiat zu, so kann man den stufenweisen Übergang der roten zur grünen Farbe beobachten. Aus solchen Lösungen kristallisieren Salze des roten Kations mit dem grünen Anion. Das normale Ferriformiat $[Fe(HCOO)_3]_x$ ist als eine derartige Verbindung aufzufassen (siehe Salz 3 S. B 364).

Außerdem existieren verschiedene Formiate abweichender Zusammensetzung.

1. **Hexaformiato-diol-triferriformiat,** $\left[Fe_3{}^{(HCOO)_6}_{(OH)_2}\right]HCOO + 4\,H_2O$, wird erhalten, indem man die Lösung von Ferrihydroxyd in Ameisensäure auf dem Wasserbade eindampft und dann erkalten läßt[543, 569, 654]) oder indem man Ferrisulfat mit Calciumformiat umsetzt und die von dem Calciumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit mit Alkohol fällt (Hampshire, Pratt[654])). Die Verbindung wird in der Heilkunde verwendet. Kupferrote Nadeln, die im Vakuum 2 Mole Wasser verlieren. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung zwischen 100° und 105° unter Verlust von Wasser und Ameisensäure. Das Salz ist in Wasser vollkommen zu einer sauer reagierenden, rotbraun gefärbten Flüssigkeit löslich, die längere Zeit unzersetzt im Sieden erhalten werden kann. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist von Hampshire und Pratt[654]) bestimmt worden, die folgende Werte angeben:

Löslichkeit in Wasser:		Löslichkeit in abs. Alkohol:	
t°	g Salz in 100 g H_2O	t°	g Salz in 100 g C_2H_5OH
15	5,08	19	4,59
20	5,52	22	6,25
25	6,10	23	7,62
30	6,78		
35	7,52		

Die gesättigten Lösungen sind unbeständig. Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet die Lösung an der Luft allmählich ein ziegelrotes basisches Salz ab, das nach Belloni[543]) die Zusammensetzung $Fe{}^{(OH)_2}_{HCOO}$, nach Tower[569]) die Zusammensetzung $Fe_3O_3(HCOO)_2OH$ besitzt. Das basische Salz ist aber wahrscheinlich nicht einheitlich. Nach längerem Erhitzen mit Wasser geht es in Ferrihydroxyd über.

2. **Trinatrium-hexaformiato-ferriat, $[Fe(HCOO)_6]Na_3$,** scheidet sich aus Lösungen von Ferrichlorid oder -nitrat mit einem großen Überschuß an Natriumformiat (Fe : HCOONa = 1 : 12,5—20) aus; es ist ein blaßgrünes, aus mikroskopischen rechtwinkligen Täfelchen bestehendes Pulver. Man kann es ohne Zersetzung in ganz wenig (gleichen Teilen) kochendem Wasser lösen. Die Lösung ist tiefrot gefärbt, gibt aber beim Erkalten das grüne Salz wieder. Verdünnte Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Abscheidung basischer Salze (Weinland, Reihlen[653])).

Salze der Hexaformiato-Ferrisäure mit der Hexaformiato-triferribase werden nach Weinland und Reihlen[653]) aus Lösungen gewonnen, die Ferrichlorid oder -nitrat und Natriumformiat im Molverhältnis Ferrisalz : Formiat = 1 : 2,4—6 enthalten. Je nach der Zusammensetzung der Lösung, der Dauer der Kristallisation und der Temperatur entstehen verschiedene Verbindungen. Die folgenden beiden Salze scheinen einheitlich zu sein. Sie bilden ziegelrote mikroskopische Nadeln.

3. **$[Fe(HCOO)_6][Fe_3(HCOO)_6] + 8\,H_2O$** (= $Fe(HCOO)_3 \cdot 2\,H_2O$) entsteht in guter Ausbeute aus Lösungen, die Ferrichlorid und Natriumformiat im Molverhältnis 1 : 6 enthalten[653]) oder aus Lösungen von Ferrihydroxyd in einem großen Überschuß an Ameisensäure (Hampshire, Pratt[654])). Das Salz hat die Zusammensetzung des normalen Ferriformiates, das schon früher von Ludwig[122]), sowie von Scheurer-Kestner[132]) beschrieben wurde, aber von Tower[569]) nicht erhalten werden konnte. Magnet. Suszeptibilität vgl. S. B 136.

4. $[Fe(HCOO)_6]\left[Fe_3{}^{(HCOO)_6}_{(OH)_2}\right]_3 + 14\,H_2O$ (Fe : HCOO = 1 : 2,4) kristallisiert aus Lösungen, die Ferrichlorid und Natriumformiat im Verhältnis 1 : 2,4 enthalten[653]).

Ferridiformylchlorid (Diformiato-Ferrichlorid), $Fe(HCOO)_2Cl \cdot 1\ (1{,}5)H_2O$: Die Angaben über den Wassergehalt dieser Verbindung sind nicht einheitlich. Weinland und Engel[989]) fanden 1 Mol Wasser, während mehrere andere Autoren (Scheurer-Kestner[132]), Rosenheim, Müller[430]), Benrath[448]), Belloni[543])) 1,5 Mole Wasser feststellten. Die Verbindung kristallisiert aus der Lösung von sublimiertem Ferrichlorid in wasserfreier Ameisensäure[430, 448]) oder aus der Lösung des Salzes 1 in warmer konzentrierter Salzsäure beim Erkalten aus. Citronengelbe Kriställchen, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter mit tiefroter Farbe löslich. Die magnetische Suszeptibilität wurde von Welo[1074]) bestimmt (vgl. S. B 137). Die Lösungen erleiden beim längeren Stehen hydrolytische Spaltung[543, 989]).

Diformiato-Ferribromid, $Fe(HCOO)_2Br \cdot H_2O$, dunkelbraunrotes Pulver[989]).

Die Verbindung $Fe_2(HCOO)_3NO_3(OH)_2 + 3\,H_2O$ wurde von Scheurer-Kestner[132]) in roten, leicht zersetzlichen Kristallen gewonnen.

Dimethoxy-ferriformiat, $(CH_3O)_2Fe(HCOO)$, entsteht nach Hofmann und Bugge[482]) durch Ausziehen von Ferroformiat mit Methylalkohol und Oxydation der Lösung an der Luft. Gelbes Pulver, das aus hellgelben, an beiden Enden zugespitzen doppelbrechenden Nadeln besteht. Es wird durch Wasser unter Abscheidung roter Flocken zersetzt.

Pyridinverbindungen des Ferriformiates wurden von Weinland und Engel[989]) dargestellt: Formiatopyridintetraferrichlorid, $Fe_4(HCOO)_6(OH)_4Cl_2Pyr_6$, gelbgraugrüne kristallinische Aggregate; Formiatopyridintetraferriperchloratformiat $Fe_8(HCOO)_{16}(OH)_5(ClO_4)_3Pyr_{10}$, schwarze glänzende Kristalle. Rotes pyridinhaltiges Ferriformiat, $Fe_3(HCOO)_8(OH)Pyr. + 2\,H_2O$.

Ferriacetate und Mischsalze.

Die aus Natriumacetat und Ferrisalzlösungen oder aus $Fe(OH)_3$ und Essigsäure hergestellten roten Lösungen sowie die daraus beim Eindampfen entstehenden amorphen Produkte sind schon lange Zeit bekannt. Ein kristallisiertes Ferriacetat scheint zuerst von E. Mayer[101]) dargestellt zu sein; später sind dann von Reinitzer[218]), Scheurer-Kestner[132]), Rosenheim u. Müller[430]), Benrath[448]) z. T. amorphe, z. T. kristallisierte Ferriacetate, -acetatchloride oder -acetatnitrate dargestellt worden, die als normale Ferrisalze formuliert wurden. Erst nachdem Werner und Weinland fast gleichzeitig (dieses Handbuch IV, 1, 2, S. 179) die komplexe Natur gewisser Chromiacetate erkannt hatten, konnte der letzte mit seinen Schülern zeigen, daß auch die Ferrisalze der Essigsäure fast sämtlich als Abkömmlinge der Hexaacetatoferribase zu betrachten sind, die in den Formen

$$[Fe_3ac_6]^{\cdots} \qquad \left[Fe_3{}^{ac_6}_{OH}\right]^{\cdot\cdot} \qquad \left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]^{\cdot}$$

auftritt; daneben existieren nach neuen Untersuchungen von Weinland und Holtmeier[1054]) auch Verbindungen, in denen das Eisen als Bestandteil komplexer Anionen, z. B. $\left[Fe_3{}^{ac_8}_{(OH)_3}\right]''$, enthalten ist, sowie weitere Verbindungen von ab-

weichender, nicht näher bekannter Konstitution. Über die mit der Ferriacetatobase verwandten Komplexe, die außer Fe und $C_2H_3O_2$ noch Pyridin oder Harnstoff enthalten, vgl. S. B 372, weitere Pyridinverbindungen S. B 374.

Über die magnetische Suszeptibilität zahlreicher Ferriacetate S. B 136, 137.

Ferriacetat.

Das **normale Ferriacetat** ist als Verbindung erster Ordnung nicht bekannt. Eine Verbindung, deren Bruttoformel der Zusammensetzung $Feac_3 \cdot aq$ entspricht, die aber ihrer Konstitution nach das Triacetat der Hexacetatotriferribase $[Fe_3ac_6]ac_3 \cdot aq$ darstellt, ist S. B 370 beschrieben.

Ferriacetatlösungen werden durch Einwirkung von Essigsäure auf Ferrihydroxyd oder durch Zusatz von Alkaliacetat zu einer Ferrisalzlösung erhalten. Über die kolloidchemischen Vorgänge im System Ferrihydroxydgel-Essigsäure vgl. im Abschnitt Kolloidchemie.

Die Acetatlösungen sind bei geringer Acidität tiefrot gefärbt, oberhalb einer Normalität von 1,6 n-CH_3COOH bis zu den höchsten Aciditäten (14,5 n-CH_3COOH) sind sie ziegelrot (Krause[1053]). Man hat die Flüssigkeiten früher als Lösungen des normalen Ferriacetates betrachtet. Nach den Untersuchungen von Weinland und Gussmann[570, 571]) enthalten sie aber Salze der obengenannten Kationen.

Die Beständigkeit der Ferriacetatkomplexe nimmt mit steigender Acidität ab. Setzt man die relative Komplexkonzentration für die neutrale Lösung ($p_H = 7$) gleich 100, so ändert sie sich nach orientierenden Versuchen von Franke[1147]) mit steigender Acidität (sinkendem p_H) in folgender Weise:

cm^3 n-Essigsäure :	—	1,0	3,0	15,0	19,0	20,0
cm^3 m-Na-Acetat:	20,0	19,0	17,0	5,0	0,8	—
p_H:	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,2
relat. Komplexkonz.:	100	77	48	31	19	12

Die vorstehenden Zahlen wurden durch kolorimetrischen Vergleich von Lösungen erhalten, die aus 2 cm^3 m/10-Fe-Alaun, 18 cm^3 H_2O und 20 cm^3 des in der Tabelle angegebenen Essigsäure-Acetatgemisches hergestellt waren.

Beim Kochen der aus Alkaliacetat und Ferrisalz erhaltenen Lösung fällt das gesamte Eisen als basisches Acetat aus. Von dieser Tatsache macht man bekanntlich bei analytischen Trennungen des Eisens von zweiwertigen Metallen ausgiebigen Gebrauch. Der in der Hitze gefällte Niederschlag entspricht nach Weinland und Gussmann unter gewissen Bedingungen annähernd der Formel $\left[Fe_3 \begin{matrix} CH_3COO \\ (OH)_2 \\ O_3 \end{matrix}\right]$. Je stärker die Verdünnung ist, desto weniger Essigsäure enthält er und schließlich nähert sich die Zusammensetzung der des Ferrihydroxydes (ein sehr basisches, kristallisiertes Ferriacetat siehe S. B 372).

Eine von anderen Salzen völlig freie Lösung von Ferrihydroxyd in Essigsäure bleibt selbst bei stundenlangem Kochen völlig klar. Das Eisen fällt erst auf Zusatz eines Neutralsalzes aus[218, 618]). Nach längerer Zeit findet auch schon bei mittlerer Temperatur (etwa 50°) ohne Elektrolytzusatz allmählich Abscheidung eines basischen Salzes statt[367]).

Der ***Hydrolysenverlauf*** in den Ferriacetatlösungen ist wiederholt untersucht worden. Herz[367]) verfolgte den Zersetzungsvorgang einer Lösung von Ferri-

hydroxyd in Essigsäure bei 44⁰ kinetisch durch Messung der freiwerdenden Essigsäure. Die Reaktion, die wahrscheinlich nach der Gleichung

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_2H_3O_2)_6 \\ (OH)_2\end{matrix}\right] C_2H_3O_2 + 3\,H_2O = \left[Fe_3 \begin{matrix}C_2H_3O_2 \\ (OH)_2 \\ O_3\end{matrix}\right] + 6\,C_2H_4O_2$$

verläuft[570]), erwies sich in weitem Umfange als monomolekular, denn die nach der Gleichung $K = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A - x}$ berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten sind annähernd konstant. In der nachstehenden Tabelle ist unter ϑ die Zeit in Minuten angegeben, A ist die angewendete Stoffmenge, berechnet als $Fe(C_2H_3O_2)_3$, x die in der Zeit ϑ umgesetzte Stoffmenge berechnet als $Fe(C_2H_3O_2)_3$.

A = 0,1987 g

ϑ	x	K_{44^0}
236	0,0204	0,00199
321	0,0268	0,00196
391	0,0317	0,00193
596	0,0452	0,00188
833	0,0591	0,00184

A = 0,1706 g

ϑ	x	K_{44^0}
304	0,0221	0,00198
423	0,0298	0,00197
542	0,0372	0,00197

Zu Beginn der Reaktion sind die Geschwindigkeitskoeffizienten viel größer als in den Tabellen angegeben. Dies wird auf die katalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure zurückgeführt. Bei größeren Reaktionsumsätzen sinken die Konstanten, da die Reaktion bis zu einem gewissen Betrage umkehrbar ist.

Rosenheim und Müller[430]) untersuchten den Hydrolysevorgang in der Lösung des von ihnen dargestellten kristallisierten Ferriacetates, dem sie die Formel $Fe_2(C_2H_3O_2)_5OH$ zuteilten, das aber identisch sein dürfte mit der Verbindung $\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6 \\ (OH)_2\end{matrix}\right] CH_3COO + 1\,H_2O$ Weinlands (siehe S. B 369). Bei der Messung der Gefrierpunkte und der Leitfähigkeit der Lösungen ergab sich eine Zunahme beider Größen mit der Zeit und schließlich wurden Zahlen erreicht, die jenen einer äquivalenten Essigsäurelösung entsprachen. Das Ferriacetat ist also nach dieser Zeit vollständig in kolloides Ferrihydroxyd (das gelöst bleibt) und Essigsäure zerfallen.

Gefrierpunktserniedrigung Δ einer Ferriacetatlösung von 9,772 g $Fe_2(C_2H_3O_2)_5OH$ im Liter nach Aufbewahrung bei 20⁰:

Alter der Lösung in Stunden	0	72	168	216	288	Δ der äquiv. Essigsäurelösung 0,245
Δ⁰ C.	0,158	0,200	0,239	0,243	0,243	

Molekulare Leitfähigkeit von Ferriacetatlösungen bei 25⁰ in Ohm^{-1} [430]).

v	Molekulare Leitfähigkeit der Lösung des Ferrisalzes nach 0 Stunden	120 Stunden	240 Stunden	der äquiv. Essigsäurelösung
32	9,34	12,66	16,12	17,52
64	14,28	18,51	22,14	23,20
128	23,62	28,23	32,14	32,94
256	39,40	42,57	46,90	47,68
512	58,76	62,17	68,09	68,69
1024	82,18	93,85	97,60	98,51

Auch Messungen der Ultraviolettabsorption von Ferriacetatlösungen, die Hardtmann[815]) ausgeführt hat, zeigen, daß sowohl in neutraler wie in essigsaurer Lösung eine mit der Verdünnung stark zunehmende Hydrolyse zu kolloid gelöstem Ferrihydroxyd stattfindet. In Fig. B 132 sind einige in saurer Lösung erhaltene Ergebnisse eingezeichnet.

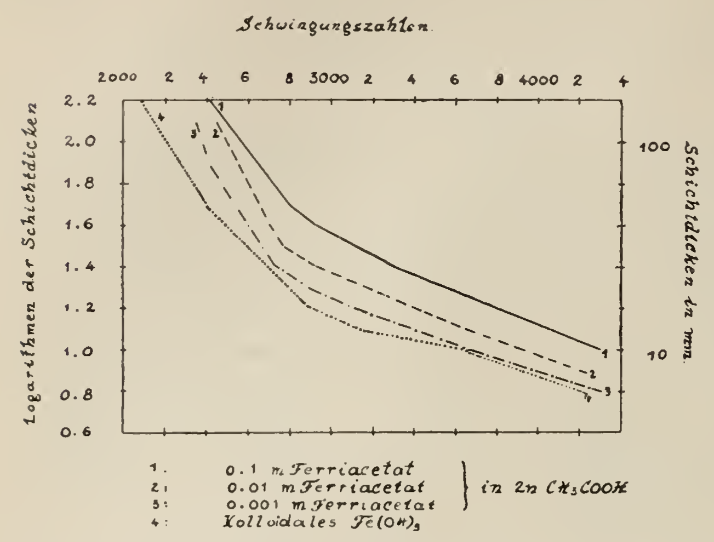


Fig. B 132. Ultraviolett-Absorption von Ferriacetatlösungen nach Hardtmann[815]).

Man sieht, daß die Absorptionskurven sich mit steigender Verdünnung der Absorptionskurve des kolloiden Ferrihydroxydes nähern, daß sie aber auch in konzentrierterer Lösung eine dieser Kurve ähnliche Gestalt haben.

Löfmann[759]) suchte den Hydrolysegrad des Ferriacetates aus der Verteilung der Essigsäure zwischen Lösung und Äther zu ermitteln. Lösungen von äquivalenten Mengen Ferriammonsulfat und Natriumacetat ergaben folgende Werte (bei 20°):

Konz. der Lösung in Äquiv. $\left(\frac{1}{3}\,Fe^{III}\right)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{10}$
Hydrolysengrad in Proz.	32,0	55,4	72,7	75,3

Die einzelnen Zahlen stellen Mittelwerte dar aus Versuchen, die mitunter bis um 6 Proz. voneinander abweichen.

Hagen[656]) untersuchte die Leitfähigkeit relativ konzentrierter Ferriacetatlösungen und fand, daß diese mit der Zeit im Gegensatz zu der Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen abnimmt. Die magnetische Suszeptibilität nimmt in geringem Maße zu. Eine Erklärung für diese Änderungen der Leitfähigkeit und der Suszeptibilität kann bisher nicht gegeben werden.

Relative Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität von Ferriacetatlösungen mit der Zeit (ohne Temperaturangabe, nach Hagen[656])).

2,5 prozentig			5 prozentig			10 prozentig		
Zeit in Stunden	Leitf.	Susz.	Zeit in Stunden	Leitf.	Susz.	Zeit in Stunden	Leitf.	Susz.
0	100	100	0	100	100	0	100	100
2	92	102	2	95	100,5	4	100	102
9	83	105	8	89	102	8	99	102
21	80	107,5	11	88	103,8	12	98	102,8
33	79	108	18	84	103,8	20	96	103
48	79	107	24	82		28	95	103,7
72	79	108	30		106,6	48	93	
96	79	107,5	72		106	96		103,5
			96	78	105	168	92	102,2
			168	77	105,3			

Die Ferriacetatlösungen finden vielfache Anwendung als Beize in der Färberei, ferner dienen sie als solche (Liquor ferri acetici) oder versetzt mit Alkohol, Essigäther usw. (Klaproths, Rademachers Eisentinktur) arzneilichen Zwecken.

6-Acetato-2-Hydroxo-3-Ferrisalze $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]^{\cdot}X$.

Salze dieser Reihe treten am häufigsten auf und sind leicht zu gewinnen, allerdings nicht nach einheitlichem Verfahren. Über Salze, in denen das Eisen zum Teil durch Chrom ersetzt ist, siehe dieses Handbuch Band IV, 1. Abt. 2. Hälfte, S. 179. Über die magnetische Suszeptibilität dieser Verbindungen vgl. Welo[1078]) S. B 137. In den nachstehenden Formeln ist die Gruppe (CH_3COO) zur Abkürzung mit ac bezeichnet.

Acetat-1-Hydrat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]ac + 1\ H_2O$, wird durch Eindunsten der Lösung von Ferrihydroxyd in 95 proz. Essigsäure erhalten. Dunkel orangerote mikroskopische Blättchen von rhombischem Umriß. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich[544]). Sehr wahrscheinlich identisch mit dem Fe_2ac_5OH von Rosenheim und Müller[430]) aus $Fe(OH)_3$ und siedendem Eisessig (vgl. auch [1053])).

Acetat-4-Hydrat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]ac + 4\ H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung von Ferrinitrat in Natriumacetat (Fe : Acetat = 1 : 3 — 6) beim Eindunsten aus. Ziegelrotes Pulver, aus Wasser umkristallisiert rote kristallinische Krusten[888]).

Chlorid, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]Cl + 7\ H_2O$, aus Ferrichlorid-Natriumacetatlösungen im Molverhältnis 1 : 2. Große schwarzrote, dicke, sechsseitige Säulen[888]). Magnet. Suszeptibilität vgl. S. B 137.

Bromid, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]Br + 5\ H_2O$, aus Fe_3Br_8 und Natriumacetat. Braunrote tafelförmige Kristalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind[949]).

Nitrat-4-Hydrat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]NO_3 + 4\ H_2O$, aus dem Monoacetat und Lithiumnitrat. Orangerote, mikroskopische Tafeln[544]).

Nitrat-6-Hydrat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]NO_3 + 6\ H_2O$, aus Ferrinitrat-Natriumacetatlösungen im Molverhältnis 1 : 2. Granatrote unregelmäßig begrenzte Platten, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen[888, 949]). Magnet. Suszeptibilität vgl. S. B 137 Weitere Ferriacetatnitrate siehe [132, 430]).

Perchlorat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]ClO_4 + 4\ H_2O$, aus Ferriperchlorat- und Natriumacetatlösungen. Granatrote Kristalle, die sich aus Wasser unter Zusatz von Natriumperchlorat umkristallisieren lassen[949]).

Chloroplatinat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]\frac{1}{2}PtCl_6 + 5\ H_2O$, wird aus der roten Acetatlösung auf Zusatz der berechneten Menge Platinchlorwasserstoffsäure erhalten. Orangerote mikroskopische, vierseitige Prismen, die in Wasser ziemlich leicht, in Eisessig wenig löslich sind[544]).

Chlorostannat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]\frac{1}{2}SnCl_6 + 5\ H_2O$, aus der Acetatlösung mit Natriumchlorostannat. Ähnlich dem Chloroplatinat, jedoch in Wasser sehr schwer löslich[544]).

Chloroferriat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right][FeCl_4] + 6\,H_2O$, aus Ferrichlorid-Natriumacetatlösung im Molverhältnis 1 : 0,5—1 oder aus der Lösung des Sesquiacetates (s. unten) und Ferrichlorid unter Zusatz von Salzsäure. Körnige, granatrote Kristalle[888].

$\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right][FeCl_4] + 5\,C_2H_5OH + 1\,H_2O$ entsteht aus einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat durch Zusatz von Ferrichlorid und Salzsäure oder aus den Verbindungen, die das $[FeCl_4]$-Anion enthalten, beim Übergießen mit Alkohol. Gut ausgebildete, granatrote rhomboederähnliche Kristalle[888].

6-Acetato-1-Hydroxo-3-Ferrisalze $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{OH}\right]^{\cdot\cdot}X_2$.

Acetat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{OH}\right]ac_2$, durch Kochen der Lösung von $[Fe_3(OH)_2ac_6]ac$ (S. B 369) in wasserfreiem Eisessig. Schöne, ziegelrote rechteckige Täfelchen, die sich in Wasser leicht lösen. Aus der Lösung scheidet sich beim Eindunsten $[Fe_3(OH)_2ac_6]ac$ ab[544, 570]. (Vgl. auch [1053]).

Nitrat-Acetat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{OH}\right]{}^{ac}_{NO_3} + 4$ bzw. $3\,H_2O$. Aus der Lösung von 1 Mol Ferrinitrat in 5 Molen Eisessig entsteht beim Eindunsten das 4-Hydrat (kleine schwarzrote glänzende Kristalle), während eine Lösung des Ferrinitrates in 10—20 Molen Essigsäure das 3-Hydrat gibt (rote Kristalle)[888, 949].

Doppelverbindung von Mono- und Biacetat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]ac + \left[Fe_3\begin{matrix}ac_6\\OH_2\\OH\end{matrix}\right]ac_2 + 3\,H_2O$ (Sesquiacetat). Durch Verdunsten der Lösungen von Ferrichlorid (1 Mol) und Natriumacetat (3—6 Mole). Schöne tiefdunkelrote Prismen oder Platten von rhombischem oder sechsseitigem Querschnitt[571, 888].

Doppelverbindung von Monochlorid und Biacetat, $2\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)_2}\right]Cl + \left[Fe_3\begin{matrix}ac_6\\OH_2\\OH\end{matrix}\right]ac_2 + 14\,H_2O$. Aus dem vorhergehenden Salz mit Lithiumchlorid. Prismen von rhombischem Querschnitt[571].

Doppelverbindung von Monorhodanid und Rhodanid-Acetat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH_2)}\right]CNS + \left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH)}\right]{}^{CNS}_{ac} + 2\,H_2O$, aus Ferriacetatlösung und Alkalirhodanid. Dunkelbraunrote Kristallaggregate, in Wasser und Alkohol löslich[949].

6-Acetato-3-Ferrisalze, $[Fe_3ac_6]X_3$.

Acetat, $[Fe_3ac_6]ac_3 \cdot aq$, entspricht seiner Bruttoformel nach dem normalen Ferriacetat $Fe\,ac_3 \cdot aq$, das in früherer Zeit mehrere Forscher glaubten erhalten zu haben. Nach Mayer[101]) soll es beim Eindunsten einer Lösung von $Fe(OH)_3$ in der für tertiäres Acetat berechneten Menge Essigsäure bei 0° im Vakuum entstehen (vgl. auch Scholz[508]), nach Reinitzer[218] und Herz[367] beim Eindampfen der stark essigsauren Lösung auf dem Wasserbade. Weinland und Gussmann[570] wiesen aber nach, daß unter den angegebenen Bedingungen stets Produkte mit weniger als 3 ac auf 1 Fe entstehen. Späth[618] ließ auf Ferrinitrat Essigsäureanhydrid einwirken, nach Weinland und Reihlen[655] bildet sich in diesem Falle

aber wahrscheinlich eine Doppelverbindung $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{OH}\right]ac_2 + [Fe_3ac_6]ac_3$, für die Reihlen[774]) später eine besondere Konstitutionsformel aufstellte.

Nach Untersuchungen von Galecki[641a]) und Krause[1053]) erhält man das Triacetat $[Fe_3ac_6]ac_3 \cdot aq$, beim Eindunsten einer Lösung von Ferrihydroxyd in mindestens 14,5 n-Essigsäure im Vakuum über Schwefelsäure, an der Luft entsteht nur das Biacetat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{OH}\right]ac_2$ (S. B 370), da die Essigsäure an der Luft Wasser anzieht. Das Triacetat bildet eine kristallinische ziegelbraune bis rötliche Masse, deren wäßrige Lösung kolloide Eigenschaften besitzt und sich im Laufe der Zeit in Biacetat und teilweise sogar in das Monoacetat (S. B 369) umwandelt (vgl. auch im Abschnitt „Kolloidchemie").

Bichromat-Acetat, $\left[Fe_3{}^{ac_6}_{(OH_2)_2}\right]^{Cr_2O_7}_{ac}$, durch Verdunsten einer Lösung von Ferriacetat und Chromsäure in Eisessig. Dunkelgranatrote, vierseitige Prismen mit Domen[512b, 544]).

Die folgenden Salze entstehen aus sublimiertem Ferrichlorid und wasserfreier Essigsäure unter verschiedenen Bedingungen. Ein Teil des Eisens ist in diesen Verbindungen in Form von halogenhaltigen Anionen enthalten.

$[Fe_3ac_6]^{ac_2}_{[FeCl_4]} + 0{,}5\ C_2H_4O_2 + 3\ H_2O$, rotbraunes kristallinisches Pulver, das stark nach Essigsäure riecht[888]). Die Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem von Benrath[448]) hergestellten Salz $3\ Fe_2Cl_2(CH_3CO_2)_4 + C_2H_4O_2 + 2\ H_2O$.

$[Fe_3ac_6]^{ac_2}_{[FeCl_4]} + 1\ C_2H_4O_2 + 2\ H_2O$, braunrote Stäbchen[888]).

$[Fe_3ac_6]^{ac_2}_{[FeCl_4]} + 1{,}5\ C_2H_4O_2 + 7\ H_2O$, große dicke unregelmäßige sechsseitige Platten von dunkelroter Farbe[888, 949]).

$[Fe_3ac_6]^{ac_2}_{[FeCl_4]} + 5\ H_2O$, rhomboederähnliche kleine rote Kristalle[888]).

$[Fe_3ac_6]^{ac_2}_{[FeCl_4]}$, rotbraune Nadeln, von Rosenheim und Müller[430]) dargestellt und von diesen als Ferridiacetochlorid, $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl$, bezeichnet. Die neue Formel rührt von Weinland, Kessler und Bayerl[888]) her.

Die *Gefrierpunkte und molekularen Leitfähigkeiten* der Lösung des Salzes nach Rosenheim und Müller sind nachstehend angegeben:

Gefrierpunktserniedrigung Δ von $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl$ (Mol.-Gew. $M = 209$):

g Salz/100 g Wasser	0,315	0,753	2,226	3,266	4,827
Δ°	0,060	0,130	0,345	0,497	0,723
M	97,2	107,3	119,4	121,6	123,5

Molekulare Leitfähigkeit μ bei 25° in Ohm^{-1} von $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl$:

v	μ_{25^0} nach 0 Stunden	μ_{25^0} nach 72 Stunden	μ_{25^0} nach 144 Stunden	μ_{25^0} der äquival. Salzsäure
32	109,1	156,3	157,2	396,5
64	118,2	171,9	172,5	399,7
128	145,8	194,0	195,0	403,5
256	171,4	209,3	209,9	408,3
512	187,6	231,5	233,0	415,1
1024	205,0	258,8	260,0	

Die Leitfähigkeit nimmt, wie ersichtlich, mit der Zeit zu, was auf eine allmählich steigernde Hydrolyse zurückzuführen ist.

$[Fe_3ac_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{ac_2}{[FeBr_4]} + 3\,H_2O$, aus Ferriferrobromid und Eisessig, braunrote Kristalle[949]. Das von Rosenheim und Müller[430] in dunkelbraunen Kristallnadeln erhaltene Salz $Fe(C_2H_3O_2)_2Br$ ist wahrscheinlich als wasserfreie Form der vorstehenden Verbindung zu betrachten.

Gefrierpunktserniedrigung Δ des Salzes $Fe(C_2H_3O_2)_2\,Br$:

g Salz/100 g Wasser	0,4208	1,4210	2,1600	3,2540
Δ^0	0,078	0,226	0,334	0,500
M	99,8	116,3	119,7	120,4

Molekulare Leitfähigkeit μ_{25^0} in Ohm^{-1} des Salzes $Fe(C_2H_3O_2)_2\,Br$.

v	μ_{25^0} nach 0 Stunden	μ_{25^0} nach 72 Stunden	μ_{25^0} der äquiv. HBr
64	176,7	212,4	402
128	192,4	225,7	405
256	212,5	244,0	405
512	233,8	266,0	406
1024	279,8	299,3	405

Die Hydrolyse dieses Salzes ist, wie aus der Leitfähigkeit geschlossen werden kann, größer als die des Chlorides bei gleicher Verdünnung.

Nachstehend mögen noch einige Ferriacetate und Derivate derselben angeführt werden, die zu den bisher beschriebenen nur in lockerem Zusammenhang stehen.

Ein sehr **basisches kristallisiertes Ferriacetat,** $Fe_3ac_4O(OH)_3 + 7\,H_2O$ entsteht nach Weinland und Holtmeier[1054] durch Einwirkung von konzentrierten Neutralsalzlösungen ($NaClO_4$, $NaNO_3$) auf die Lösungen der Ferriacetate (z. B. des Monoacetates [S. B 369] oder des Fe-Mg-Acetates S. B 374). Ockergelbbraune, mikroskopische, schmale Tafeln, die häufig strahlig angeordnet sind. In Wasser und Alkohol mit roter Farbe wenig löslich. Methylalkohol verwandelt in Dimethoxyferriacetat.

Dimethoxy-ferriacetat, $(CH_3O)_2Fe\cdot C_2H_3O_2$, wurde von Hofmann und Bugge[482] aus der Lösung von Ferroacetat in Methylalkohol beim Stehen an der Luft erhalten, nach Weinland und Holtmeier[1054] entsteht es aus dem vorstehenden basischen Acetat, ferner aus Fe-Ni-Acetat (S. B 374) unter der Einwirkung von Methylalkohol. Gelbe, doppelbrechende Prismen.

$(C_2H_5O)Feac_2$, rotes Pulver[482].

$Fe_4ac_8(C_2O_4)(OH)_2 + 2\,H_2O$, braunrotes Pulver, aus Ferriacetat und Oxalsäure gewonnen[949].

Verbindungen der Ferriacetate mit organischen Basen.

Ammoniakate konnten bisher nicht dargestellt werden. Dagegen haben Weinland und seine Mitarbeiter zahlreiche Verbindungen mit Pyridin und mit Harnstoff gewonnen[574a, 664a, 949, 859a]. Die Pyridinverbindungen enthalten mit wenigen Ausnahmen verwickelt zusammengesetzte vierkernige Kationen. Über die Konstitution dieser Verbindungen vgl. auch Reihlen[774]. Die Harnstoffver-

bindungen leiten sich von dem dreikernigen Kation $\left[Fe_3 \begin{matrix} ac_6 \\ (OH)_2 \\ (CO(NH_2)_2)_3 \end{matrix}\right]^{\cdot}$ ab. Einige dieser Salze sind hier tabellarisch zusammengestellt:

Komplex	Zugehörige Salze
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] Cl_4, gelbgrüne Nadeln. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_3 \\ OH \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] ac_5, braungelbe feine Nadeln. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_3 \\ O \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] Cl_4, braune oktaëdrische Kristalle. [664a] „ Br_4, dunkel granatrote oktaëdrische Kristalle. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_4 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] $\begin{matrix} J_2, \\ ac_2 \end{matrix}$ braungelbe mikrosk. Stäbchen. [574a] [664a] „ $\cdot (CNS)_3 \cdot ac + 6\,H_2O$, schokoladebraune, mikr. Stäbchen. [574a] [664a] „ $\cdot MnO_4 \cdot ac_2 \cdot OH$, rosarote mikr. Stäbchen. [574a] [664a] „ $\cdot ac_4$, braungelbe 4—6 seitige Platten. [574a] [664a] „ $\cdot \left[Fe \begin{matrix} Cl_2 \\ ac_2 \end{matrix}\right]_4 + 4\,H_2O$, blaßrotes, sehr feines Pulver. [664a] „ $\cdot \left[Fe \begin{matrix} Cl_2 \\ ac_2 \end{matrix}\right]_3 \cdot \left[Fe \begin{matrix} Cl \\ ac_3 \end{matrix}\right] + 4\,H_2O$, rote Blättchen. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_4 \\ OH \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] $\begin{matrix} (NO_3)_3 \\ ac_2 \end{matrix} + 2\,H_2O$, braungrüne Nadeln. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_4 \\ O \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] $\begin{matrix} J_2 \cdot J_2, \\ ac_2 \end{matrix}$ rote oktaëdrische Kristalle. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_5 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] $\begin{matrix} \left[Fe \begin{matrix} Cl_5 \\ H_2O \end{matrix}\right]_2 \\ ac_2 \cdot C_2H_4O_2 \end{matrix} + 12\,H_2O$, granatrote Säulen. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_5 \\ OH \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] $(NO_3)_3 \cdot ac_2 + 3\,H_2O$, braungrüne Nadeln. [664a] „ $\cdot J_3 \cdot J_3 \cdot ac_2$ braungelb. [664a]
$\left[Fe_4 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_6 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	[Kompl.] $\begin{matrix} (NO_3)_4 \\ ac_2 \end{matrix} \cdot CH_3COOH + 4\,H_2O$, grüne Nadeln. [664a]
$\left[Fe_3 \begin{matrix} ac_6 \\ Pyr_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot}$	[Kompl.] $CNS + H_2O$, gelbgrüne mikrosk. Tafeln. [949]
$\left[Fe_3 \begin{matrix} ac_5 \\ Pyr \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$	[Kompl.] $ac_2 + 1\,H_2O$, kupferrotes Pulver. [664a]
$\left[Fe_3 \begin{matrix} ac_6 \\ (CO(NH_2)_2)_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]^{\cdot}$	[Kompl.] $\cdot$ Cl wasserfrei u. mit $2\,H_2O$, ziegelrotes krist. Pulver. [859a] „ $\cdot NO_3 + H_2O$, „ „ „ [859a] „ $\cdot ClO_4 + 2\,H_2O$, „ „ „ [859a] „ $\cdot [FeCl_4] + H_2O$, „ „ „ [859a]

Verbindungen der Ferriacetate mit anderen Metallacetaten.

Weinland, Höhn und Holtmeier[1054]) stellten Verbindungen her, die neben Ferriacetat die Acetate von Ni, Co, Mn, Zn, Cd oder Mg enthalten, und zwar basisches Ferriacetat, $Fe_3ac_6(OH)_3$, und Metallacetat entweder im Verhältnis 1 : 1 oder 3 : 4. Die Verbindungen 1 : 1 kristallisieren aus Lösungen von je 0,01—0,02 Molen Ferrichlorid(nitrat) und Metallsulfat(nitrat) auf Zusatz von etwa 0,1 Mol Natriumacetat (Gesamtflüssigkeitsvolumen etwa 50 cm³), die Verbindungen 3 : 4 aus Lösungen von 0,02 Molen $Fe(NO_3)_3$, 0,1 Molen $Me(NO_3)_2$ und etwa 0,3 Molen $NaC_2H_3O_2$. Sämtliche Salze sind in Wasser mit roter Farbe löslich, aber daraus nicht umkristallisierbar. Sie lösen sich auch leicht in Pyridin, dagegen meist schwer in Alkohol.

Bezüglich der Konstitution wird angenommen, daß das Fe Bestandteil eines komplexen Anions sei und daß den Verbindungen 1 : 1 die Formel $\left[Fe_3{}^{ac_8}_{(OH)_3}\right]Me \cdot aq$, den Verbindungen 3 : 4 die Formel $\left[[Fe_3ac_9(OH)_3]_2 + [Fe_3ac_8(OH)_3]\right]Me_4 \cdot aq$ zukomme.

Mit Pyridin geben Fe-Ni-acetat und Fe-Co-acetat schön kristallisierte Verbindungen, die das Eisen ebenfalls im Anion enthalten. Die Art der Bindung des Pyridins ist unsicher.

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Fe-Ni-acetate, $[Fe_3ac_8(OH)_3]Ni + 6\,H_2O$, hellrotbraune mikroskopische Rosetten; $[Fe_9ac_{26}(OH)_9]\,Ni_4 + 23\,H_2O$, hellbraunes kristallinisches Pulver, außer in Wasser und Pyridin auch in Essigsäure löslich. Methylalkohol zersetzt unter Bildung von Dimethoxyferri-acetat (S. B 372).

Fe-Co-acetate, $[Fe_3ac_8(OH)_3]Co + 8\,H_2O$, braunschwarze Krusten; $[Fe_9ac_{26}(OH)_9]\,Co_4 + 23\,H_2O$, schmutzigbraunes mikrokrist. Pulver.

Fe-Zn-acetate, $[Fe_3ac_8(OH)_3]\,Zn + 5\,H_2O$ und $[Fe_9ac_{26}(OH)_9]\,Zn_4 + 18\,H_2O$. Blaßrote mikrokrist. Pulver.

Fe-Mn-acetat, $[Fe_3ac_8(OH)_3]Mn + 5\,H_2O$, braunschwarze Krusten.

Fe-Cd-acetat, $[Fe_3ac_8(OH)_3]Cd + 7\,H_2O$, blaß ziegelrotes mikrokrist. Pulver.

Fe-Mg-acetat, $[Fe_3ac_8(OH)_3]\,Mg + 10\,H_2O$, blaßrotes mikrokrist. Pulver.

Pyridinhaltiges Fe-Ni-acetat, $[Fe_6ac_{17}O_3(OH)]\,Ni_3 + 12\,Pyr$ und Fe-Co-acetat, $[Fe_6ac_{17}O_3(OH)]Co_3 + 12\,Pyr$, sehr gut ausgebildete, in der Aufsicht schwarze Kristalle, Strich bei der Nickelverbindung hell olivgrün, bei der Kobaltverbindung dunkel graubraun.

Verbindung von Ferrisulfat mit Essigsäureanhydrid vgl. S. B 312.

Ferrioxalat und seine Komplexsalze.

Ferrioxalat, $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, entsteht nach Weinland und Rein[1084]), wenn eine Lösung von Ferrinitrat-9-Hydrat ($^1/_{100}$ Mol) und Oxalsäure ($^2/_{100}$ Mole) in konzentrierter Salpetersäure ($^3/_{10}$ Mole) über Schwefelsäure verdunstet. Kanariengelbes, kristallinisches Pulver, das sich am Licht gelbgrün färbt. In kaltem Wasser ist es langsam zu einer gelben, sauer reagierenden Flüssigkeit löslich, die nach einigen Tagen gelbes Ferrooxalat abscheidet. Mit Jodkalium bildet sich nur wenig Jod, mit KCNS entsteht nur eine hellrote Färbung. Mit $CaCl_2$ bleibt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur klar, beim Kochen tritt allmählich eine ganz schwache rötlichgelbe Trübung ein. Das Oxalat ist daher komplex gebunden. Die Konstitutionsformel des Salzes ist aber vorläufig nicht sichergestellt. (Vgl. auch unten).

Ferrioxalat-Lösung: Die gelbgrüne Lösung, die durch Sättigen von wäßriger Oxalsäure mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd entsteht, hat nach Eder,

Valenta[213]), Rosenheim, Cohn[333]), Schäfer, Abegg[449]) und Barlot[889]) die Zusammensetzung des normalen Ferrioxalates, $Fe_2(C_2O_4)_3$. Cameron und Robinson[545]) schüttelten Ferrihydroxyd mit Oxalsäurelösungen steigender Konzentration durch drei Monate bei 25°. Dabei ergaben sich meist Flüssigkeiten, die etwas mehr Eisen enthielten als dem Molverhältnis 2 Fe : 3 C_2O_4 entspricht:

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen nach Cameron und Robinson[545]):

Gewichtsprozente:		Molverhältnis:
Fe_2O_3	C_2O_3	$Fe_2 : C_2O_3$
0,48	0,61	1 : 2,82
0,95	1,23	1 : 2,87
1,86	2,45	1 : 2,95
2,33	3,10	1 : 2,96
2,98	3,85	1 : 2,87
3,62	5,17	1 : 3,17

Die Ferrioxalatlösung gibt die normalen $Fe^{\cdots}$-Reaktionen mit Ausnahme der CNS'-Reaktion.

Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine durchsichtige gelbgrüne hygroskopische Masse, die nach Eder, Valenta[213]), Barlot[889]) die Zusammensetzung $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 4\,H_2O$, nach Allmand, Webb[1140]) die Zusammensetzung $Fe_2(C_2O_4)_3$ (wasserfrei?) besitzt. Nachdem Kistiakowsky[274]) nachgewiesen hatte, daß die Alkaliferrioxalate als Komplexsalze mit dem Anion $[Fe(C_2O_4)_3]'''$ anzusehen sind (s. S. B377ff.), zeigten Schäfer und Abegg[449]) durch Überführungsversuche, daß auch in der Lösung des sogenannten normalen Ferrioxalates ein erheblicher Teil des Eisens zur Anode wandert (vgl. jedoch Pickering[661a])), also Bestandteil eines komplexen Anions ist. Das Ferrioxalat ist demnach als Ferrisalz der Ferrioxalsäure $Fe[Fe(C_2O_4)_3]$ zu betrachten, was Rosenheim und Cohn[333]) aus Analogiegründen mit $Al_2(C_2O_4)_3$ und $Cr_2(C_2O_4)_3$ schon vorher angenommen hatten. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß die Leitfähigkeit der Ferrioxalatlösung durch Zusatz von Oxalsäure erhöht wird, denn die Oxalsäure geht in die stärker dissoziierte Ferrioxalsäure über.

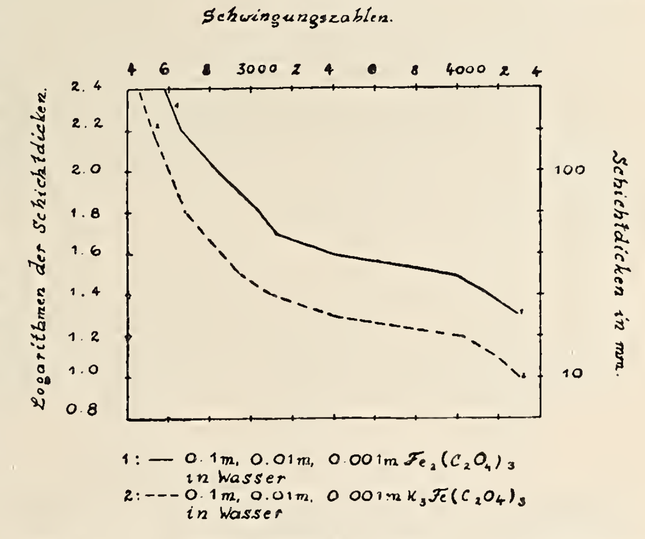


Fig. B 133. Ultraviolett-Absorption von Ferrioxalatlösungen nach Hardtmann[815]).

Die *Leitfähigkeit* einer 0,0467-molaren Ferrioxalatlösung wurde z. B. bei 25° zu $3{,}298 \cdot 10^{-3}$ gefunden, die der 0,14-molaren Oxalsäure zu $3{,}247 \cdot 10^{-3}$. Ein Gemisch mit den gleichen Konzentrationen hatte aber die Leitfähigkeit $7{,}43 \cdot 10^{-3}$, gegenüber der Summe der Leitfähigkeit der Komponenten von $6{,}55 \cdot 10^{-3}$ [449]).

Auch Messungen der *Gefrierpunktserniedrigung*[449]) der Lösung sprechen für die angenommene Formel, ebenso Messungen der *Ultraviolettabsorption* von Hardtmann[815]). Wie sich aus Fig. B 133 ergibt, zeigt die Ferrioxalatlösung eine Absorptionskurve von derselben Gestalt wie die Lösung des Kaliumferrioxalates, was auf gleich-

artige Konstitution hinweist. Das Beersche Gesetz hat, wie aus der Gleichheit der Kurve bei verschiedenen Konzentrationen ersichtlich, in beiden Lösungen Gültigkeit, also findet beim Verdünnen keine Änderung der chemischen Zusammensetzung statt.

Durch die komplexe Beschaffenheit des Ferrioxalates erklärt sich auch die Beobachtung von Lemoine[295]), daß Salzsäure auf Ferrioxalat unter schwacher Abkühlung, Oxalsäure auf Ferrichlorid unter merklicher Erwärmung einwirkt.

Die Verdünnung einer Lösung von Ferrioxalat von 1 Mol im Liter auf das Siebenfache gibt eine Wärmetönung von —0,3 kcal. Bei 80° tritt eine schwache Erwärmung auf. Über die Reaktion zwischen $FeCl_3$ und $C_2O_4H_2$ s. S. B 145. Über den Einfluß des Lichtes s. S. B 150ff.

Vom Ferrioxalat leiten sich zwei Reihen komplexer Doppeloxalate ab: die Trioxalatoferriate mit dem Anion $[Fe(C_2O_4)_3]'''$ und die Dioxalatoferriate mit dem Anion $[Fe(C_2O_4)_2]'$, die den blauen und roten Chromioxalaten (dieses Handb. IV, 1, 2, S. 187) entsprechen. Die Salze der ersten Reihe sind die weitaus beständigeren und wichtigeren. Von beiden Reihen sind die freien Säuren nicht bekannt. Über die Anwendung des Ferrioxalates und seiner Doppelsalze im Lichtpausverfahren s. S. B 151.

Trioxalatoferriate.

Vergleichende Übersicht.

Die Salze des Trioxalatoferrions sind durch ein hohes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und daher schon lange bekannt. Rammelsberg[39, 64]) und später Rosenheim[333]) stellten das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz durch Sättigen von Bioxalatlösungen dieser Metalle mit Ferrihydroxyd her. Außerdem erhält man die Salze leicht durch Kristallisierenlassen der Lösungen von Ferrichlorid in Alkalioxalat, nach Allmand, Webb[1140]) z. B. auch durch Mischen von $FeCl_3$ und $K_2C_2O_4$ im Molverhältnis 3: 1 und Fällen mit Alkohol, ferner durch Oxydation der Alkaliferrooxalatlösungen an der Luft[40, 213, 508]), aus Ferrioxalat-Alkalioxalatlösungen[381]) usw.

Die Alkalisalze sind isomorph mit den entsprechenden Aluminium- und Chromisalzen[381]). Einige *kristallographische Daten* sind nachstehend angegeben, weitere finden sich bei den einzelnen Salzen:

Salz	Kristallsystem	Achsenverhältnis	Achsenwinkel	Spaltbarkeit nach	Beobachter
$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	Monoklin—holoedrisch	1,001:1:0,3954	β = 94°		Kopp, Rammelsberg[90c])
		0,9923:1:0,3925	β = 94° 20′		Jaeger[760a])
		0,9916:1:0,3895	β = 94° 13,5′	(111) gering	Knaggs[818])
$Na_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot aq$	„	1,3692:1:1,2009	β = 100° 16′	(001)	Rammelsberg[90c])
$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	„	0,9959:1:0,3932	β = 92° 15′		Wyrouboff[381])
$Rb_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	„	1,0106:1:0,4004	β = 95° 12′		„
$Tl_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$	„	0,9601:1:0,4115	β = 94° 5′		„
$Li_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4{,}5H_2O$	Triklin	1,1975:1:1,4460	bc = 82° 17′ ac = 100° 20′ ab = 113° 48′	(310)	„
$Li_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 7{,}5H_2O$	„	0,4572:1:0,1998	bc = 94° 4′ ac = 84° 30′ ab = 95° 50′		„
$(NH_4)_3Na_3[Fe(C_2O_4)_3]_2 \cdot 3{,}5H_2O$	Monoklin	1,2169:1:0,8457	β = 91° 17′	(010)	„

Die Alkalisalze sind sowohl in festem Zustande wie in der wäßrigen Lösung smaragdgrün gefärbt. Diese Farbe kommt daher dem Trioxalatoferrianion $[Fe(C_2O_4)_3]'''$ zu, welches einen hohen Grad der Beständigkeit aufweist.

Die ***Gefrierpunktserniedrigung*** Δ der Ammoniumferrioxalatlösungen wurde von Kistiakowsky[274]) gemessen, Burrows und Walker[849]) untersuchten Kalium-, Ammonium- und Natriumsalz, wobei sie folgende Zahlen erhielten:

Gefrierpunktserniedrigung von Ferrioxalatlösungen nach Burrows und Walker. 1 Mol in v Litern

v	Kaliumferrioxalat			Ammoniumferrioxalat			Natriumferrioxalat		
	Δ	i	k	Δ	i	k	Δ	i	k
8	—	—	—	0,935°	4,0	5,05	—	—	—
10	0,557°	2,98	4,1	0,810	4,33	5,3	0,550°	2,94	4,1
16	0,359	3,07	4,1	0,547	4,68	5,5	0,384	3,29	4,5
20	—	—	—	—	—	—	0,330	3,53	4,6
32	0,201	3,44	4,3	0,290	4,96	5,6	0,215	3,68	4,7

i ist der van't Hoffsche Koeffizient, k ist die Zahl der Ionen, in welche das Mol zerfällt. Sie ergibt sich aus der Gleichung $i = 1 + (k - 1)\,\alpha$. Für das Kaliumferrioxalat ist k sehr nahe gleich 4, das Salz dissoziiert demnach entsprechend der Gleichung $K_3[Fe(C_2O_4)_3] = 3\,K^{\cdot} + [Fe(C_2O_4)_3]'''$. Ein merklicher Zerfall des Komplexes findet nicht statt. Der etwas mit der Verdünnung steigende Wert von k ist auf Hydrolyse zurückzuführen. Für das Natriumsalz liegen die Verhältnisse ähnlich, nur ist in größerer Verdünnung eine stärkere Hydrolyse anzunehmen als bei dem Kaliumsalz. Noch beträchtlicher ist die Hydrolyse des Ammoniumsalzes.

Elektrisches Leitvermögen

Für die *molare Leitfähigkeit* der Alkalisalze fanden Burrows und Walker[849]) folgende Zahlen (α ist der aus der Leitfähigkeit berechnete Dissoziationsgrad):

Molares Leitvermögen μ_{25^0} (rec. Ohm) von Ferrioxalatlösungen nach Burrows und Walker.

l/Mol.	$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$		$(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$		$Na_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$	
	μ_{25^0}	α	μ_{25^0}	α	μ_{25^0}	α
10	245,0	0,63	308,1	0,77	199,1	0,62
20	273,1	0,70	334,9	0,84	225,0	0,70
40	298,9	0,77	353,2	0,88	247,7	0,77
80	320,1	0,82	373,1	0,93	265,1	0,83
160	339,3	0,87	390,0	0,97	292,9	0,92
320	355,8	0,91	396,8	0,99	297,0	0,93
640	374,0	0,96	398,0	—	310,7	0,97
1280	384,1	0,98	400,0	—	317,0	—
2560	387,0	—	—	—	—	—
∞	390,0	—	—	—	320	—

Allmand und Webb[1140]) bestimmten die molare Leitfähigkeit der Lösungen von $H_3Fe(C_2O_4)_3$ und $K_3Fe(C_2O_4)_3$ bei 25,2°:

Molares Leitvermögen $\mu_{25,2^\circ}$ (wahrscheinlich rec. Ohm) von $H_3Fe(C_2O_4)_3$ und $K_3Fe(C_2O_4)_3$-Lösungen nach Allmand, Webb.

$H_3Fe(C_2O_4)_3$ Molarität	l/Mol	$\mu_{25,2^\circ}$	$K_3Fe(C_2O_4)_3$ Molarität	l/Mol	$\mu_{25,2^\circ}$
0,05256	19,03	740,5	0,02	50	312
0,02628	38,06	777,0	0,01	100	339
0,01314	76,10	819,0	0,004	250	357
0,00657	152,2	849,2	0,001	1000	410
0,00328	304,9	858,2	0,0004	2500	424
0,00164	609,8	858,3	0,0002	5000	436

Die Zahlen für die Ferrioxalsäure, die durch Mischen von $Fe_2(C_2O_4)_3$ mit Oxalsäure im Molverhältnis 1:3 hergestellt war, dürften nicht ganz richtig sein, da sie zu unwahrscheinlichen Werten bezüglich der Dissoziation der Säure, der Beweglichkeit des $Fe(C_2O_4)_3'''$-Ions usw. führen. Aus den für $K_3Fe(C_2O_4)_3$ erhaltenen Zahlen wird geschlossen, daß das Salz ohne merkbare Hydrolyse stufenweise dissoziiert (vgl. auch oben bei Gefrierpunktserniedrigung) und daß die Beweglichkeit von $^1/_3\,[Fe(C_2O_4)_3['''$ mindestens 80 beträgt. Die Leitfähigkeitsbestimmungen in den verdünntesten Lösungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Licht ausgeführt, um Photolyse (vgl. S. B 150) zu vermeiden.

Kistiakowsky[274]) führte Messungen der *Äquivalentleitfähigkeit* von Ammoniumferrioxalatlösungen, Rosenheim[333]) solche von Kaliumsalzlösungen aus:

Äquiv.-Leitvermögen λ_{18° *)

$^1/_3\,(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ (Kistiakowsky) l/Äquiv.	λ_{18°	$^1/_3\,K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ (Rosenheim) l/Äquiv	λ_{18°
58,99	97,3	250	113,2
108,1	101,6	500	117,5
255,8	106,7	1000	120,1
502,3	109,9	2000	122,4
994,2	111,2		
3003	112,7		
5518	112,8		
13050	113,4		
25640	116,5		
50630	120,1		

*) Kistiakowskys Werte wahrscheinlich in rec. S. E., Rosenheims Werte wahrscheinlich in rec. Ohm.

Alle diese Messungen beweisen die hohe Komplexität der in Rede stehenden Salze.

Die *Überführungszahl* des $Fe(C_2O_4)_3'''$-Ions (bei Zimmertemperatur) fand Rieger[395b]) zu 0,43.

Das *Potential* der Ferroferrioxalatelektrode, $[Fe(C_2O_4)_3]''' : [FeC_2O_4]'' = 1$, gegen die Wasserstoffelektrode beträgt nach Schaper[572]) bei 17° im Mittel + 0,02 Volt. Vgl. Teil A, Elektromotorisches Verhalten von Eisen. (Über den Einfluß des Lichtes auf das Potential siehe S. B 155.)

Lichtabsorption: Eine 0,049 mol.-$K_3Fe(C_2O_4)_3$-Lösung in einer 5 mm-Zelle absorbiert praktisch das ganze einfallende Licht zwischen 405 und 249 mμ und auch den Hauptteil des blauen Lichtes von 436 mμ. Auf die grünen

und gelben Linien des Hg-Lichtes wirkt die Lösung aber kaum ein (Allmand, Webb[1140]).

Die Extinktionskoeffizienten k von $K_3Fe(C_2O_4)_3$-Lösungen, berechnet nach der Gleichung $\log \frac{I_0}{I} = kcd$ (c = Konzentration in Molen pro Liter, d = Dicke der Schicht in cm, I_0 und I = Intensitäten des einfallenden und austretenden Lichtes), sind in der folgenden Tabelle auf Grund der Messungen von Allmand und Webb[1140]) zusammengestellt:

Extinktionskoeffizienten k von $K_3Fe(C_2O_4)_3$-Lösungen nach Allmand und Webb[1140]).

Wellenlänge des Lichtes mμ	Schichtdicke d (cm)	Mole $K_3Fe(C_2O_4)_3$/l c	Mole $K_2C_2O_4$/l	Verhältnis der Konzz. von $K_2C_2O_4$: $K_3Fe(C_2O_4)_3$	k
313	0,5	0,000196	—	—	1620
	1,0	0,000125	—	—	1573
365	0,5	0,00125	—	—	698
	0,5	0,00125	0,025	20	720
	0,5	0,00125	0,25	200	722
	0,5	0,00025	0,05	200	737
	0,5	0,00098	—	—	722
405	2,0	0,00125	—	—	125
	0,5	0,0049	—	—	123
	1,0	0,00196	—	—	112
	2,0	0,00125	0,025	20	119
	2,0	0,00125	0,25	200	127
436	0,5	0,0245	—	—	20·7
	1.0	0,025	—	—	20·2

Innerhalb des gemessenen Bereiches sinkt der Extinktionskoeffizient also sehr mit der zunehmenden Wellenlänge des Lichtes. Zusatz von $K_2C_2O_4$ läßt ihn praktisch unverändert.

Lichtempfindlichkeit der Ferrioxalate (vgl. auch S. B 150ff.): Die Ferrioxalate sind sowohl im festen Zustande wie in der wäßrigen Lösung sehr lichtempfindlich, eine Tatsache, die schon von Döbereiner[21]), Suckow[24]), Bussy[40]) und anderen festgestellt und später vielfach untersucht wurde. Die grünen Kristalle werden am Licht oberflächlich gelb und verlieren ihren Glanz. Die gelbe Schichte erschwert das tiefere Eindringen des Lichtes, so daß das Innere der Kristalle lange intakt bleibt. Nur bei lange dauernder Lichteinwirkung zerfallen sie. Pulverisierte Kristalle werden naturgemäß rascher zersetzt.

Die wäßrige Lösung ändert unter dem Einfluß des Lichtes sehr bald ihre Farbe von grün nach gelb und es tritt die Abscheidung eines gelben kristallinischen Niederschlages von Ferrooxalat ein:

$$2\,Fe^{III}(C_2O_4)_3''' = 2\,[Fe^{II}(C_2O_4)_2]'' + C_2O_4'' + 2\,CO_2.$$
$$2\,[Fe(C_2O_4)_2]'' = 2\,FeC_2O_4 + 2\,C_2O_4''.$$

Näheres über den Vorgang vgl. S. B 150ff.

Spiegelbildisomerie der Ferrioxalate: Die Ferrioxalate von der Zusammensetzung $Me_3[Fe(C_2O_4)_3]$ sind ebenso wie die analog zusammengesetzten blauen Chromioxalate (siehe Band IV, 1. Abt., 2. Hälfte, S. 193) als racemische Verbin-

dungen zu betrachten. Die Zerlegung in die aktiven Komponenten ist mit den gewöhnlich angewendeten optisch aktiven Basen wie Strychnin, Brucin, Cinchonin usw. nicht durchführbar[733, 796]. Dagegen kam Thomas[796] mit α-Phenyläthylamin zum Ziel. Das aktive Ferrioxalat dieser Base liefert mit Bariumchlorid das grüne $Ba_3[Fe(C_2O_4)_3]_2$ und dieses geht mit Kaliumsulfat in das aktive Kaliumferrioxalat über. Die l-Base ergibt die l-Komponente des Salzes, die d-Base die d-Komponente.

Das Kaliumferrioxalat zeigt die auch bei den Chromverbindungen zu beobachtende Autoracemisierung. Diese vollzieht sich hier aber noch rascher als bei den Chromioxalaten, so daß man nur bei schnellem Arbeiten ein stark aktives Salz erhalten kann. Nach Thomas beträgt das spezifische Drehungsvermögen $[M]_D$ des Kaliumsalzes nach 15 Minuten 874°, nach 30 Minuten 437°, nach weniger als 1 Stunde ist das Salz bereits inaktiv. Rideal und Thomas[817] führen die Autoracemisation auf die sekundäre Abspaltung eines Oxalations im Sinne des folgenden Schemas zurück:

C_2O_4 M C_2O_4 C_2O_4 ⇄ C_2O_4 M C_2O_4 ⟶ C_2O_4 M C_2O_4

In dem erhaltenen $[M(C_2O_4)_2]'$-Ion sind die beiden Oxalatgruppen in derselben Ebene angeordnet. Wenn der umgekehrte Prozeß stattfindet, so ist offenbar die gleiche Wahrscheinlichkeit zur Bildung der d- und l-Form vorhanden. Über Versuche, diese Theorie durch Messung der sekundär abgespaltenen Oxalationen zu stützen, vgl. Thomas und Fraser[850].

Die Ferrioxalatlösungen geben die *Fe‴-Reaktionen*, ausgenommen die Rhodanidreaktion, die erst nach dem Ansäuern mit einer Mineralsäure eintritt. Mit Ca¨ (und vielen anderen Metallionen) tritt vollständige Ausfällung von C_2O_4'' als unlösliches Oxalat ein; mit Ba¨ und Sr¨ wird ebenfalls viel Oxalat abgeschieden, doch bilden sich daneben auch die komplexen Ferrioxalate dieser Basen[368].

Die Alkaliferrioxalate finden im Lichtpausverfahren Anwendung (s. S. B 151 u. Nachtrag, S. B 395).

Die einzelnen Trioxalatoferriate.

Kaliumferrioxalat, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3\,H_2O$, bildet schöne smaragdgrüne säulen- oder tafelförmige Kristalle (vgl. Tab. S. B 376) von der Dichte 1,4418 bei 17,5°[213], 2,133 bei 20°/4°[818]. Die Brechungsindizes für das Na-Licht sind: $n_\alpha = 1{,}5019$, $n_\beta = 1{,}5558$, $n_\gamma = 1{,}5960$ (Knaggs[818]), Magnetismus vgl. S. B 135. Die Kristalle verwittern an der Luft. Bei 100° werden sie wasserfrei und beginnen sich bei etwa 230° unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen.

In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich. Nach Eder und Valenta[213] löst sich ein Teil Salz in x Teilen Wasser; aus diesen Zahlen sind die Werte a (g-Anhydrid in 100 g Lösung) berechnet.

t = 0	8	17	50	65	100° C	
x = 21,37	20,91	14,97	2,76	1,24	0,85	Teile Wasser.
a = 3,8	4,2	5,6	23,6	40,0	47,1	g $FeK_3(C_2O_4)_3$/100 g Lsg.

Angaben über die Löslichkeiten im System $K_3Fe(C_2O_4)_3 — FeC_2O_4 — K_2C_2O_4 — H_2O$ für Zimmertemperatur sind von Schaper[572] gemacht worden, der folgende Tabelle gibt ($D_1 = K_3Fe(C_2O_4)_3$; $D_2 = K_2Fe(C_2O_4)_2$; Feox $= FeC_2O_4$):

	Mole Salz (Spalte 1)/l Lsg. bei Sättigung an							
	$K_2C_2O_4$	D_1	Feox + D_2	D_2 + $K_2C_2O_4$	D_1 + $K_2C_2O_4$	D_1 + D_2	D_1 + D_2 + Feox	D_1 + D_2 + $K_2C_2O_4$
$K_2C_2O_4$	2,09	—	1,418	2,250	1,936	—	1,430	1,88
FeC_2O_4	—	—	0,456	0,600	—	0,005	0,450	0,54
$K_3Fe(C_2O_4)_3$	—	0,299	—	—	0,068	0,299	0,140	0,095

Die Zahlen haben wohl nur orientierenden Wert.

Bezüglich der Lichtabsorption der $K_3Fe(C_2O_4)_3$-Lösung vgl. S. B 375, 378, sowie Lifschitz und Rosenbohm[777c]).

Die wäßrige Lösung ist bei Lichtabschluß in der Hitze sehr beständig, selbst drei Tage langes Sieden veranlaßt nicht einmal das spurenweise Auftreten von Ferrooxalat. Am Licht tritt dagegen die Bildung von Ferrooxalat schon nach kurzer Zeit ein (vgl. S. B 150).

Für das **Natriumferrioxalat,** $Na_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot aq$ werden verschiedene Wassergehalte angegeben. Nach Bussy[40]) kristallisiert das Salz mit drei Molen Wasser, nach Rammelsberg[39, 64]) und Wyrouboff[381]) mit 4,5, nach Eder und Valenta[213]) mit 5,5 Mol Wasser, nach Graham, dessen Angaben in der letzten Zeit von Burrows und Walker[849]) bestätigt wurden, mit 5 Molen Wasser. Das Salz bildet smaragdgrüne monokline Kristalle (s. Tab. S. B 376) von der Dichte 1,9731 (17,5°)[213]) bei 100° verliert es 4 Mole Wasser, der Rest entweicht bei etwa 110°[381]).

Nach Eder und Valenta[213]) löst sich 1 Teil Salz in x-Teilen Wasser; aus diesen Zahlen berechnen sich — unter Annahme von 5 H_2O — die neben a stehenden Werte:

0	17	50	75	100° C	
x = 3,08	1,69	1,18	0,61	0,55	Teile Wasser.
a = 19,8	30,0	37,2	50,1	52,5	g Anhydrid/100 g Lösung.

Ammoniumferrioxalat, $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot aq$, kristallisiert nach Bussy[40]) wasserfrei, Eder und Valenta[213]) nehmen 4 Mole Wasser an, Rammelsberg[39, 64]) fand 3 Mole. Der letzte Wert wird in der neueren Zeit allgemein angenommen. Das Salz bildet hellgrüne, luftbeständige Kristalle (s. Tab. S. B 376) von der Dichte 1,7785 (17,5°)[213]). Nach Eder und Valenta entweichen bei 100° 3 Mole Wasser, bei 160—170° tritt Zersetzung ein. Ein Teil des Salzes löst sich in x Teilen Wasser, woraus sich die neben a verzeichneten Werte (für 3-Hydrat) berechnen:

t = 0	17	35	45	55	80	100° C	
x = 2,34	2,10	0,92	0,82	0,56	0,47	0,29	Teile Wasser.
a = 26,2	28,2	45,5	48,0	56	59,5	67,7	g Anhydrid/100 g Lsg.

Rubidiumferrioxalat[381]), $Rb_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3\,H_2O$, ähnlich dem Kaliumsalz, s. Tab. S. B 376; Thalliumferrioxalat[381]), $Tl_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2\,H_2O$, blaßgrün, in Wasser schwer löslich, s. Tab. S. B 376; Lithiumferrioxalat[381]), $Li_3[Fe(C_2O_4)_3]$, kristallisiert über 10° mit 4,5 H_2O, bei 0° mit 7,5 H_2O, s. Tab. S. B 376; Kaliumnatriumferrioxalat, $K_5Na[Fe(C_2O_4)_3]_2$[381]), (Kehrmann und Pickersgill[303]) geben die Formel $K_2NaFe(C_2O_4)_3$ an), und Rubidiumnatriumferrioxalat[381]), $Rb_5Na[Fe(C_2O_4)_3]_2$, dunkelgrüne Rhombendodekaëder und Oktaëder; Ammoniumnatriumferrioxalat[381]), $(NH_4)_3Na_3[Fe(C_2O_4)_3]_2 \cdot 7\,H_2O$, kristallisiert aus beliebigen Mischungsverhältnissen der Komponenten (siehe Tab. S. B 376).

Bariumferrioxalat, $Ba_3[Fe(C_2O_4)_3]_2 + 22\,H_2O$, aus Ammoniumferrioxalat und Bariumchlorid. Grüngelbe Nadeln[62, 368]).

Strontiumferrioxalat, $Sr_3[Fe(C_2O_4)_3]_2 + 18\ H_2O$[62]).

Strontium-Ammoniumferrioxalat, $SrNH_4[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 6\ H_2O$, gelbgrüne Nadeln[368]).

Andere Metallsalze, insbesondere die Salze des Ca, Mg, Zn, Co, Cd, Cu, konnten nicht dargestellt werden. Die die Komponenten enthaltenden Lösungen zersetzen sich — unter Abscheidung des betreffenden Oxalates — beim Eindunsten vollständig[368]). Auf Grund dieser Tatsache kann man mit einem Überschuß von Ammoniumoxalat in Gegenwart von Essigsäure, Calcium und Eisen ($Fe^{\cdots}$) quantitativ trennen. Ca fällt aus, Fe bleibt in Lösung (Barlot[889])).

Pyridinium- und Chinoliniumsalze des Trioxalatoferrianions wurden von Weinland und Sierp[797]) dargestellt. Aus den Lösungen von Ferrioxalat und Pyridin erhält man unter 0° $[Fe(C_2O_4)_3]H_3 \cdot 3\ C_5H_5N \cdot 3\ H_2O$, große dicke sechsseitige smaragdgrüne Platten, und oberhalb 0° ein Salz mit $\frac{1}{2}$ Mol Oxalsäure, $[Fe(C_2O_4)_3]H_3 \cdot 3\ C_5H_5N \cdot \frac{1}{2}\ C_2O_4H_2$, kleine sechsseitige blaßgelblichgrüne Blättchen. Analog entsteht $[Fe(C_2O_4)_3]H_3 \cdot 2\ C_9H_7N \cdot 9\ H_2O$, lange feine grünlich gelbliche Nadeln.

Jaeger und Mees[733]) stellten bei ihren Versuchen, die Ferrioxalate in die optisch aktiven Komponenten zu spalten (siehe S. B 380), die folgenden Salze her: Ferritristrychninoxalat $[Fe(C_2O_4)_3]Str_3 + 2\ H_2O$, ferner Strychnin-, Chinin-, Cinchonin-, Morphin-Diammoniumferrioxalat.

Dioxalatoferriate.

Die Dioxalatoferriate leiten sich von dem Anion $[Fe(C_2O_4)_2]'$ ab, das nach Weinland und Sierp[797]) als Diaquoion zu formulieren ist: $\left[Fe{(C_2O_4)_2 \atop (OH_2)_2}\right]'$. Während die Trioxalatoferrisalze durch großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind, gelingt es schwer, Salze des hier in Rede stehenden Typus kristallisiert zu erhalten. Bisher wurde von Metallsalzen nur das **Kaliumsalz $K[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 2{,}5\ H_2O$** oder $K\left[Fe{(C_2O_4)_2 \atop (H_2O)_2}\right] \cdot 0{,}5\ H_2O$ rein dargestellt. Nach Eder und Valenta[213]) bildet es sich, wenn man die Lösung des grünen Salzes mit der berechneten Menge Ferrioxalat versetzt, ferner wenn man Kaliumtetroxalat mit Ferrihydroxyd sättigt, oder schließlich wenn man eine Kaliumoxalatlösung mit der entsprechenden Menge Ferrichlorid mischt. Die Lösungen müssen die einzelnen Bestandteile in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen enthalten. Ein Überschuß an Ferrioxalat verhindert die Kristallisation. Ebensowenig bildet sich das Salz, wenn man die Lösungen dem Licht aussetzt. In diesem Falle kristallisiert das grüne Salz neben amorphen Zersetzungsprodukten. Läßt man die Lösung der Komponenten über Schwefelsäure unter Ausschluß von Licht eindunsten, so scheidet sich das Kaliumsalz in olivenbraunen großen Kristallen von anscheinend rhomboedrischem Habitus ab. Das Salz löst sich bei 21° in 1,09 Teilen Wasser, es ist also leichter löslich als das grüne Salz.

Rosenheim und L. Cohn[333]) gelang die Herstellung des Kaliumsalzes unter den von Eder und Valenta angegebenen Bedingungen, während Weinland und Sierp[797]) vergeblich versuchten, das Salz zu erhalten.

Die dem Kaliumsalz entsprechende Natriumverbindung wurde von Eder und Valenta[213]), sowie Rosenheim und Cohn[333]) nur in kleiner Menge und in unreinem Zustande erhalten, die Darstellung des Ammoniumsalzes gelang überhaupt nicht.

Pyridinium- und Chinoliniumsalze sind von Weinland und Sierp[797]) dargestellt worden: **Pyridinium-2-aquo-2-oxalato-ferriat,** $\left[Fe{(C_2O_4)_2 \atop (H_2O)_2}\right]H \cdot C_5H_5N$, grüne (mit

einem Stich ins Gelbliche) körnige Kristallaggregate, bestehend aus Würfeln und quaderförmigen Kriställchen; $\left[Fe^{(C_2O_4)_2}_{(H_2O)_2}\right]H \cdot C_5H_5N \cdot \frac{1}{2} H_2O$, gelblichgrüne, sehr feine Nadeln; **Chinolinium-2-aquo-2-oxalato-ferriat,** $\left[Fe^{(C_2O_4)_2}_{(H_2O)_2}\right]H \cdot C_9H_7N \cdot H_2O$, grünlichgelbes, sehr feines Pulver. Wegen der magnetischen Suszeptibilität der Pyridinverbindung vgl. Welo[1074]) (S. B 137).

Basische Ferrioxalate.

Beim Vermischen von Ferrisalzlösungen mit nicht überschüssigem Ammonoxalat bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, dem nach Eder und Valenta[213]) die Zusammensetzung $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot Fe_2(OH)_6 \cdot 4\ H_2O$ zukommt. In der Hitze soll ein stärker basisches Salz, $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 9\ Fe_2(OH)_6$, als gelbbrauner Niederschlag entstehen. Rosenthaler und Siebeck[509]) erhielten unter ähnlichen Umständen einen gelbroten Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 7\ Fe_2O_3 \cdot 9\ H_2O$. Die vorstehenden basischen Salze stellen wahrscheinlich keine chemisch einheitlichen Stoffe vor, denn wie Weinland und Paschen[697]) feststellten, enthalten die sorgfältig ausgewaschenen Niederschläge überhaupt keine Oxalsäure. Cameron und Robinson[545]) fanden ebenfalls, daß im System $Fe_2O_3 — C_2O_4H_2 — H_2O$ bei 25° kein definiertes basisches Ferrioxalat beständig ist (vgl. auch Rosenheim und Cohn[333])).

Ferrioxalate mit F-, Cl- oder SO_4-haltigem Anion.

Weinland stellte mit Sierp[797]) und Hübner[1085]) aus wäßrigen oder alkoholischen F′-, Cl′- oder SO_4''-haltigen Ferrioxalatlösungen unter Zusatz entsprechender Basen eine Reihe von Salzen her, deren Anion außer Eisen und Oxalsäure auch Chlor, Fluor oder Sulfat enthält.

Pyridinium-oxalato-difluoro-ferriat, $\left[Fe \begin{matrix} (C_2O_4) \\ F_2 \\ (H_2O)_2 \end{matrix}\right] H \cdot C_5H_5N$, mikrokristallinisches, schneeweißes Pulver, in Wasser mit gelblichgrüner Farbe löslich, in Alkohol und Äther unlöslich[1085]).

Oxalato-chloro-ferriate[797]): Salze der Säure $\left[Fe^{C_2O_4}_{Cl_2}\right]H$: Pyridiniumsalz, leuchtend gelbe Kriställchen; Chinoliniumsalz, gelbes kristallinisches Pulver.

Salze der Säure $\left[Fe \begin{matrix} (C_2O_4)_2 \\ Cl \\ H_2O \end{matrix}\right] H_2$: Kaliumsalz, blaßgrünlich-gelbes Pulver, kristallwasserfrei; Pyridiniumsalz, zeisiggrüne rechteckige Kriställchen, wasserfrei oder mit einem Mol Wasser. Guanidiniumsalz, gelbe Aggregate, wasserfrei.

Salze der Säure $\left[Fe^{(C_2O_4)_2}_{Cl_2}\right]H_3$: Sekundäres Pyridiniumsalz, orangegelbe 4—6-seitige Säulchen. Tertiäres Pyridiniumsalz, orangegefärbte Nadeln.

Oxalato-sulfato-ferriate[797]): Chinoliniumsalz $\left[Fe^{C_2O_4}_{SO_4}\right]H \cdot C_9H_7N \cdot H_2O$, graugrünliche, sehr schmale Täfelchen; Pyridiniumsalz $\left[Fe^{(C_2O_4)_2}_{SO_4}\right]H_3 \cdot 2\ C_5H_5N$, gelbgrüne, feine Nädelchen; Pyridiniumsalz $\left[Fe^{C_2O_4}_{(SO_4)_2}\right]H_3 \cdot 2\ C_5H_5N$, gelbe, feine, flache Nädelchen.

Die magnetische Suszeptibilität einzelner vorgenannter Salze wurde von Welo[1074]) bestimmt (vgl. S. B 137).

Ferrioxalat-perchlorat von der Zusammensetzung $Fe_3(C_2O_4)(C_2O_4H_2)(ClO_4)_5 + 14\,H_2O$ erhielten Weinland und Rein[1084]) beim Erhitzen einer Lösung von Ferrichlorid-hexahydrat und Oxalsäure in 50 proz. Überchlorsäure auf dem Wasserbad. Blaßgrünes, feinkristallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. Die Konstitutionsformel der Verbindung ist nicht sichergestellt, insbesondere ist nicht bekannt, ob die Oxalatreste im Anion oder im Kation gebunden sind.

Ferritartrat und seine Mischsalze.

(Die folgenden Angaben beziehen sich auf d-Weinsäure.)

Feste Ferritartrate: Man kennt ein „normales Ferritartrat", $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$, ein „saures Tartrat", $Fe(C_4H_5O_6)_3 \cdot aq$, und mehrere „basisches Salze", also solche, die weniger als 3 Tartratreste auf 2 Fe enthalten. Die Ferritartrate sind aber nicht als Verbindungen erster Ordnung anzusehen, wie man aus den vorstehenden älteren Bezeichnungen schließen könnte, sondern als Komplexverbindungen. Die Ferri-Weinsäurekomplexe treten ausschließlich als Anion auf, wie besonders aus der Löslichkeit der Tartrate in Alkalien und aus dem Verhalten der Ferritartratlösungen geschlossen werden kann. Es scheinen zwei Komplexe, nämlich $[(C_4H_4O_6)_3Fe]'''$ und $[C_4H_2O_6 \cdot Fe]'$, zu existieren. Die festen Tartrate sind z. T. die zugehörigen Säuren (Tartrato-Ferrisäuren), z. T. vielleicht die Ferrisalze dieser Säuren. Doch ist die Konstitution der Verbindungen nicht sichergestellt*).

$Fe(C_4H_5O_6)_3 + 5\,H_2O$ (vielleicht $[(C_4H_4O_6)_3Fe]H_3$) entsteht nach Baudran[381c]) durch Eindunsten der Lösung von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in überschüssiger Weinsäure, wenn jegliches Erwärmen sorgfältig vermieden wird.

Rote prismatische Kristalle, oft rosettenförmig angeordnet. Spez. Drehungsvermögen $\alpha_D = +60^0$. Das Salz verwittert schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht in ein gelbes Pulver mit 3 Molen Wasser über, das in Wasser viel schwerer löslich ist als das rote Salz. Während sich dieses in dem gleichen Gewicht Wasser leicht löst, erfordert das gelbe Salz das vierfache Gewicht Wasser. Beim Erhitzen des roten Salzes auf dem Wasserbade entsteht auch die gelbe Verbindung.

$Fe_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot aq$ hinterbleibt als amorphes, schmutziggelbes Pulver beim Eindampfen der weinsauren Ferrihydroxydlösung bei etwa 50^0. In Wasser schwer löslich (Werther[58a]), Wittstein[58b])).

$Fe(C_4H_3O_6)$ $= (C_4H_2O_6Fe)H$ bildet sich nach Paira[681]) beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol Ferrichlorid und 1 Mol Natriumtartrat mit $\frac{1}{2}$ Mol Natriumcarbonat als schön gelber kristallinischer Niederschlag. In Wasser schwer löslich, löslich in Alkalien.

Dieselbe Verbindung soll nach Paira auch beim Erhitzen der weinsauren Ferrihydroxydlösung auf dem Wasserbade entstehen. Nach Wittstein[58b]) enthält der unter diesen Umständen sich bildende Niederschlag wohl annähernd 1 Fe auf 1 Tartrat, das Eisen ist aber zum Teil zweiwertig, da Fe^{III} durch Weinsäure in der Wärme sehr merklich zu Fe^{II} reduziert wird (vgl. auch Ludwig[122])).

Außer den genannten Salzen wird von Ludwig[122]) eine Verbindung $4\,Fe_2O_3 \cdot 9\,C_4H_4O_5 = 3\,[(C_4H_4O_6)_3Fe_2] \cdot Fe_2O_3$ erwähnt, die sich beim Eindampfen der Ferritartratlösung zwischen 70 und 80^0 als gelbes Pulver abscheiden soll. Nach Pickering[661a]) hat der gallertartige Niederschlag, der aus der Ferritartratlösung durch Alkohol abgeschieden wird, nach dem Trocknen bei 120^0 die Zusammensetzung $(C_4H_4O_6)_3Fe_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 6\,H_2O$. Auch das beim Eindunsten der Ferritartratlösung im Vakuum hinterbleibende Salz soll die gleiche Zusammensetzung haben. Doch scheint die Formel nicht sichergestellt zu sein.

*) Vgl. hierzu Rosenheim, Vogelsang, Ztschr. f. anorg. Chemie 48, (1906) 206.

Alle Ferritartrate sind lichtempfindlich, sie gehen unter dem Einfluß des Lichtes in Ferroverbindungen über (vgl. Wittstein[58b]), Ludwig[122]), s. auch S. B 151). Über die magnetischen Eigenschaften des Ferritartrates vgl. S. B 136.

Ferritartratlösung wird durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in wäßriger Weinsäure unter Vermeidung von Erwärmen gewonnen oder durch Mischen von Ferrisalzen mit Alkalitartraten. Nach Wittstein[58b]) gehen 21,2 Teile $Fe(OH)_3$ in 63,3 Teilen Weinsäure in Lösung, also 2 Mole $Fe(OH)_3$ in 4,2 Molen $C_4H_6O_6$. Pickering[661a]) fand bei 20° eine größere Löslichkeit, nämlich 2 Mole $Fe(OH)_3$ in 3 Molen $C_4H_6O_6$. Die Auflösung vollzieht sich in vier Tagen. Die angegebene Löslichkeit wird aber nur erreicht, wenn man keinen Überschuß an $Fe(OH)_3$ anwendet. Überschüssiges Hydroxyd setzt sich nämlich mit der Lösung zu unlöslichem basischen Tartrat um, so daß in der Lösung um so weniger Ferritartrat verbleibt, je mehr Ferrihydroxyd angewendet wurde. Die folgenden Zahlen zeigen die Versuchsergebnisse, wobei unter Äquivalenten jene Mengen verstanden werden die zur Bildung des normalen Salzes erforderlich sind ($1\ Fe_2O_3 : 3\ C_4H_6O_6$):

Angewendet Äquiv. Fe_2O_3 pro Äquiv. Säure:	1,0	1,1	1,25	1,5	2,0	3,0
In Lösung gegangen Äquiv. Fe_2O_3:	1,00	1,01	0,86	0,63	0,41	0,15

Die Ferritrartratlösung ist braungrün (Ludwig[122])), braun (Paira[681])), in weinsaurer Lösung gelbbraun (Grossmann und Loeb[559b])) gefärbt. Sie ist rechtsdrehend. Die größte spez. Rechtsdrehung weist nach Grossmann und Loeb[559b]) jene Lösung auf, die Fe und Tartrat im Molverhältnis 1 : 1 enthält. Außer dem Molverhältnis hat die Acidität bzw. Alkalität der Lösung einen großen Einfluß auf die spez. Drehung, wie die folgenden Zahlen zeigen, die der Untersuchung von Grossmann und Loeb[559b]) entnommen sind. Die Lösung war durch Mischen von je 3 cm³ $\frac{1}{2}$ n-$Fe(NO_3)_3$ und $KNaC_4H_4O_6$ (Molverhältnis 1 : 1) hergestellt. Nach Zusatz der in der Tabelle angegebenen cm³ 2 n-NaOH wurde auf 20 cm³ verdünnt und die Drehung für rotes Licht $[\alpha_r]$ und Natriumlicht $[\alpha_D]$ bestimmt:

cm³ 2 n-NaOH	—	0,1	0,15	0,25	1	1,25	1,5	1,6	1,75	2	3	5
$[\alpha_r]$	+ 147	151	154	Lösung scheidet nach kurzer Zeit Niederschlag ab		96	98	99	95	93	84	80°
$[\alpha_D]$	+ 184	186	194			109	110	110	104	102	93	88°

Man sieht, daß die spez. Drehung bei Laugezusatz zunächst zu einem Maximum ansteigt, dann abnimmt, um in alkalischer Lösung wieder ein Maximum zu erreichen.

Lösungen mit anderen Molverhältnissen Fe : $C_4H_4O_6$ weisen einen etwas abweichenden Gang der spez. Drehung bei Laugezusatz auf.

Unter dem Einfluß einer elektrischen Spannung wandert das Eisen in der Tartratlösung zur Anode, es ist also als komplexes Anion zugegen (Pickering[661a])). Jellinek und Gordon[867]) fanden für die unter Zugrundelegung der Gleichung $Fe_2\ Tartrat_3 + 6\ H^{\cdot} = 2\ Fe^{\cdots} + 3\ Tartrat$ berechnete Komplexitätskonstante $K = \frac{[Fe^{\cdots}]^2\ [Tartrat]^3}{[H^{\cdot}]^6\ [Komplexes\ Tartrat = \frac{1}{2}\ Fe]}$ in schwach alkalischer Lösung ($[OH'] = 10^{-5} - 10^{-6}$) den Wert von etwa 10^1, in stark alkalischer Lösung ($[OH'] = 10^{-1} - 10^{-2}$) den Wert 10^3.

Chemisches Verhalten: Bei Anwesenheit hinreichender Mengen Tartrat gibt die Ferritartratlösung keine der normalen $Fe^{\cdots}$-Reaktionen, der Tartratkomplex ist also viel beständiger als die Komplexe des Eisens mit Essigsäure oder Oxalsäure.

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken: Mit NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 tritt in der Ferritartratlösung keine Fällung ein. Alkalilauge fällt nicht, wenn auf 1 Fe etwa 2 Mole $C_4H_6O_6$ zugegen sind. Ist nur 1 Mol Weinsäure oder weniger vorhanden, so entsteht beim Neutralisieren zunächst ein Niederschlag, der sich aber in einem Überschuß an Lauge mit dunkel rotbrauner Farbe löst (Grossmann, Loeb[559b])). Mit Schwefelammonium bildet sich im allgemeinen ein schwarzer Sulfidniederschlag (man macht hiervon bei der analytischen Trennung des Eisens von Al, Cr, Ti und dgl. Gebrauch). Enthält die Lösung aber 3 Mole Tartrat auf 1 Atom Fe, so soll nach Baudran[381c]) keine Fällung eintreten. Mit Rhodanid tritt die Rotfärbung erst nach dem Ansäuern mit Mineralsäure ein. Ferrocyankalium bewirkt nur eine Blaufärbung aber keine Fällung (frisch gefälltes Berlinerblau ist in wäßrigem Ammontartrat löslich, vgl. [64a])). Nach Pickering[661a]) bleibt auch die Blaufärbung mit Ferrocyanid aus, wenn man die Ferritartratlösung zunächst neutralisiert, indem man sie Ammoniakgas aussetzt, und dann auf 100° erhitzt.

Fügt man zu einer Ferritartratlösung von der Zusammensetzung $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ Alkalilauge, so sind für jedes Mol Ferritartrat 4,80 Mole KOH notwendig, um mit Phenolphthalein Rotfärbung zu erzielen[661a]).

Beim Kochen der Ferritartratlösung tritt Reduktion des Ferri- zu Ferroeisen ein unter gleichzeitiger Oxydation der Weinsäure; außerdem fallen die oben angeführten Salze aus[58a, 122]). Auch unter dem Einfluß des Lichtes findet Reduktion des Ferrieisens statt (vgl. [58a, 122]) sowie S. B 151).

Salze der Tartrato-Ferrisäuren

(Doppelsalze zwischen Ferritartraten und Alkalitartraten): In festem Zustande sind Na-, K- und NH_4-Salze bekannt, die Eisen und Tartrat im Molverhältnis 1 : 3 und 1 : 1 enthalten. Alle Salze sind in Wasser löslich. Die Lösungen geben die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Reaktionen ebensowenig wie die Ferritartratlösungen. Auch sonst zeigen sie ein diesen Lösungen analoges Verhalten (siehe oben).

$[C_4H_4O_6]_3K_3Fe + \frac{1}{2} H_2O$ (vielleicht $[(C_4H_4O_6)_3Fe]K_3 + \frac{1}{2} H_2O$) wurde von Baudran[381c]) durch Einwirkung von 1 Mol $Fe(OH)_3$ auf eine Lösung von 3 Molen $KHC_4H_4O_6$, bzw. die entsprechende Menge von Weinsäure und neutralem Kaliumtartrat dargestellt. Das gelb gefärbte Salz kristallisiert in ähnlichen Formen wie das Kaliumbitartrat. Bei 100° verliert es $\frac{1}{2}$ Mol Wasser. Die spez. Drehung $[\alpha_D] = + 45°$. 1 Teil Salz löst sich in 22 Teilen heißen Wassers und läßt sich aus dieser Lösung umkristallisieren.

$[C_4H_4O_6]_3(NH_4)_3Fe + \frac{1}{2} H_2O$ entsteht nach Baudran[381c]) durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Lösung von $Fe(OH)_3$ in Weinsäure im Molverhältnis 1 : 3. Dem Kaliumsalz ähnlich. $[\alpha_D] = + 49°50'$ bis $+ 50°$. 1 Teil Salz löst sich in 8 Teilen kochenden Wassers.

$[C_4H_2O_6Fe]Na + 5 H_2O$ wurde von Paira[681]) aus der Lösung von $[C_4H_2O_6Fe]H$ (S. B 384) und Alkali, oder aus Ferrichlorid (Ferrinitrat, Ferriacetat) und Natriumtartrat dargestellt. Bei 100—105° verliert die Verbindung $3\frac{1}{2}$ Mole H_2O, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Ferrobildung ein. In Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich, aus verdünntem Alkohol umkristallisierbar.

$[C_4H_2O_6Fe]K + \frac{1}{2} H_2O$ (Formel von Paira[681]), ältere Formel $C_4H_4(FeO)KO_6$) ist der Eisenweinstein, der (oxydulhaltig) bereits am Anfange des 17. Jahrhunderts von Angelus Sala als Tartarus chalybeatus durch Einwirkung von Weinstein auf Eisen und Oxydation des Produktes an der Luft dargestellt wurde. Das Salz wird oxydulfrei durch Sättigen von wäßrigem Weinstein mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd und Eindampfen der Lösung bei 50—60° erhalten.

Höhere Temperatur beim Eindampfen und Einwirkung von Licht sind zu ver-

meiden, da sonst Reduktion zu Ferrosalz eintritt (Soubeiran und Capitaine[41a])). Genaue Herstellungsvorschriften findet man in den Pharmakopöen.

Weiter kann die Verbindung auch analog der vorerwähnten Natriumverbindung dargestellt werden (Paira[681])).

Der Eisenweinstein bildet eine dunkelbraungrüne Masse; dünne Lamellen (die durch Eintrocknen der Lösung auf Glasplatten erhalten werden), sind rot durchscheinend. Beim Erhitzen über 100° tritt unter Reduktion des Ferrieisens, Entwicklung von H_2O und CO_2, Zersetzung ein. In Wasser ist das Salz leicht zu einer neutralen Flüssigkeit[381c]) löslich, die kaum eisenartig schmeckt. Die wäßrige Lösung scheidet beim Kochen einen Niederschlag von basischem Salz ab, das nach Baudran[381c]) entgegen älteren Angaben kein Ferroeisen enthält. In Alkohol ist der Eisenweinstein unlöslich. Er findet medizinische Anwendung.

$[C_4H_2O_6Fe]NH_4 \cdot aq$ entsteht analog dem Kaliumsalz durch Eindampfen einer Lösung von frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ in wäßrigem Ammoniumbitartrat. Dunkelbraune, mit roter Farbe durchscheinende Schuppen oder körnige Masse, in dem gleichen Gewicht Wasser leicht löslich. Die Lösung läßt sich unzersetzt kochen. In Alkohol unlöslich (Procter[46a]), Méhu[180c])).

Ferrisilicat und Mischsalze.

Ferrisilicat spielt als Bestandteil von Mineralien eine wichtige Rolle; die wasserfreie reine Verbindung ist allerdings bisher weder in der Natur gefunden noch künstlich hergestellt worden.

Wasserhaltiges Ferrisilicat findet sich amorph in Form verschiedener tonartiger Mineralien, deren Zusammensetzung einigermaßen wechselnd ist; von ihnen seien genannt: Höferit, $Fe_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 3\,H_2O$, grün, Nontronit (Chloropal), $Fe_2O_3 \cdot 3\,SiO_2 \cdot 5\,H_2O$, gelbgrün, Müllerit (Zamboninit), Hisingerit, braunschwarz; diese Produkte können als Analoga des wasserhaltigen Aluminiumsilikates (Kaolinit) betrachtet werden; für Nontronit haben Tammann und Grevemeyer[859f]) nachgewiesen, daß er 78 Proz. des Wassers bei 100°, den Rest allmählich bis 600° verliert und dabei in Fe_2O_3 und SiO_2 zerfällt, ganz ähnlich dem Kaolinit.

Dieser Analogie entsprechend finden sich auch natürliche Aluminium-Ferrisilicatgemische, Eisentone, die unter dem Namen Sinopit, Plinthit, Bergseife, Bol usw. beschrieben, aber sehr wenig charakterisiert sind.

Die **künstliche Herstellung des reinen Ferrisilicates** ist bisher nicht gelungen. Glüht man ein Gemenge von Fe_2O_3 und SiO_2, so entsteht nach Lecrenier[432]) ein Gemisch von Ferrosilicat, Ferroferrioxyd und Kieselsäure. Der Reduktionsvorgang kommt deshalb zustande, weil das Ferrosilicat die beständigere Form des Eisensilicates ist (vgl. auch [527, 717])). Nur bei sehr hohen Sauerstoffdrucken könnte die Bildung von FeO im System $Fe_2O_3 — SiO_2$ verhindert werden (Greig[1007b])).

Bogitch[1146]) untersuchte die Einwirkung oxydierender und reduzierender Gase auf Silicatschmelzen, die aus reinem Natriumsilicat und 0,1 bis etwa 10 Proz. Fe_2O_3 hergestellt waren. Die Versuchstemperatur betrug 1300°. Es zeigte sich, daß auch unter komprimierter Luft ein erheblicher Teil des angewandten Fe_2O_3 in FeO übergeht und zwar, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, um so mehr je geringer der Gesamteisengehalt der Schmelze ist:

Eisengehalt Proz.:	9,60	7,09	4,68	2,80	1,40	0,79
$\frac{FeO}{Gesamt\text{-}Fe} \times 100$:	12,9	12,8	13,1	19,7	25,0	38,2
Farbe:	dunkel gelbbraun	gelbbraun		grün		hellgrün

Auch unter reinem Sauerstoff (unter Atmosphärendruck) ist ein erheblicher Teil des Eisenoxydes unter Oxydulbildung zerfallen. Unter dem Einfuß reduzierender Gase (CO, H_2. Leuchtgas) wird das Fe_2O_3 zunächst vollständig zu FeO reduziert (die Schmelze ist dann gelb gefärbt) und weiter, wie Bogitch annimmt, zu einem Suboxyd, dessen Schmelze blau gefärbt ist.

Über die Dissoziation des Fe_2O_3 in Gläsern vgl. Hostetter und Roberts[799d]). In dem wegen seiner Bedeutung für die Chemie des Cementes öfter untersuchten Dreistoffsystem $CaO—Fe_2O_3—SiO_2$ tritt Ferrisilicat nicht als beständige Phase auf[717, 890]), auch ein Ca-Fe^{III}-silicat ist nicht gefunden worden, aber es zeigte sich, daß auch in diesem System ein Gebiet vorhanden ist, in dem die typischen Eigenschaften des Portlandzementes erkennbar sind (Kühl[890]), Hansen, Bogue[977])).

Versetzt man eine Ferrisalzlösung mit der Lösung eines Alkalisilicates, so tritt nicht die einfache Umsetzung nach der Gleichung $2\ FeCl_3 + 3\ Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_3 + 6\ NaCl$ ein, sondern es spielen sich recht verwickelte Reaktionen ab, deren Ergebnis von den Mengenverhältnissen der Komponenten, von der Temperatur usw. abhängt. Mischt man Ferrichlorid und Natriumsilicat in den der Gleichung entsprechenden Mengen, so fällt ein Niederchlag aus, der etwa zwei Drittel der Komponenten enthält, aber das Eisen ist in ihm in größerer Menge vorhanden als die Kieselsäure. Die überstehende Flüssigkeit reagiert sauer. Wendet man $FeCl_3$ und Na_2SiO_3 im Verhältnis 1 : 1 an, so bleibt die Flüssigkeit klar, reagiert aber stark sauer und läßt beim Erhitzen oder auf Zusatz von Elektrolyten Niederschläge wechselnder Zusammensetzung ausfallen. Ein Überschuß an Natriumsilicat fällt aus der Ferrichloridlösung nahezu das gesamte Eisen aus (Näheres vgl. [464, 656, 1026])).

In den Niederschlägen scheint kein Ferrisilicat vorhanden zu sein, denn mischt man die Wasserglaslösung mit der Ferrichloridlösung nicht auf einmal, sondern überschichtet man sie mit der letzteren vorsichtig, so bildet sich ein Niederschlag in welchem Ferrihydroxyd und Kielseläure getrennt voneinander auftreten (Liesegang[658])).

Mischsalze des Ferrisilicates. In zahlreichen mineralischen Alumosilicaten sind mehr oder weniger große Teile des Al durch Fe^{III} ersetzt; besonders reich an Ferrisilicat können gewisse Mineralien der Granat-, Epidot-, Olivin-, Hornblende-, Glimmer- Melilith- und Chloritgruppe sein. Zu der letzten gehören z. B. Cronstedtit, $H_8(Fe^{II}, Mg, Mn)_4Fe^{III}Si_3O_{20}$, Hullit und Delessit, sowie die Grünerde (Glauconit, Seladonit), die nach geeigneter Vorbehandlung als Ersatz künstlichen Permutits und Silicagels Verwendung findet[1029b]).

In einigen wenigen Fällen kennt man Mineralien, die sich als (fast) reine Doppelsilicate des Eisens darstellen, so z. B. die Kalk-Eisengranate (Andradit), $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$, den monoklinen Aegirin (Akmit) $NaFe(SiO_3)_2$, einen Pyroxen, und den rhombischen Lievrit (Ilvait) $HCaFe_2^{II}Fe^{III}Si_2O_9$. Vgl. auch Ferrosilicat, S. B 85.

Auch künstlich sind einige wenige Ferridoppelsilicate hergestellt worden. Hautefeuille[214a]) und Hautefeuille und Perrey[264]) erhielten beim Verschmelzen von SiO_2 und Fe_2O_3 mit Kaliumvanadat gelbgrüne, mit Leucit isomorphe, stark doppelbrechende Kristalle eines Eisenleucits, $KFe(SiO_3)_2$; ein ähnliches Produkt hat auch Duboin[1027]) erhalten beim Schmelzen eines Gemisches von KF mit Fe_2O_3 und SiO_2, Umschmelzen des Produktes mit KCl und Auslaugen mit Wasser. Als Hautefeuille und Perrey[264]) ein Gemisch von SiO_2, Fe_2O_3, Kaliumvanadat und Kaliumnitrat sehr lange Zeit bei 700° hielten, entstand eine dem Kalifeldspat entsprechende Ferriverbindung $K_2Fe_2Si_6O_{16}$ in bernsteingelben monoklinen vielfach verzwillingten Kristallen, die auch in ihren optischen Eigenschaften dem gewöhnlichen Feldspat entsprachen.

Schläpfer und Niggli[673]) erhielten beim Erhitzen von Ferrihydroxyd mit amorpher Kieselsäure, Kalk und Wasser auf 470° unter Druck trikline Kristalle, die ihrer Zusammensetzung nach nicht genau untersucht sind, aber als ein dem Babingtonit ähnliches kalkhaltiges Ferrisilicat angesprochen werden.

Eingehende Untersuchungen über synthetische Melilithe hat Buddington[822a]) ausgeführt und dabei u. a. die Schmelzdiagramme in den ternären bis quinären Systemen $3\,CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ (Andradit) — $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ (Grossularit) — $3\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$ (Lagoriolit) — $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Gehlenit) — $2\,CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$ (Akermanit) aufgenommen. Wegen der Ergebnisse, die sich kurz nicht wiedergeben lassen, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Farbe der Eisensilicatschmelzen: Wie schon die oben (S. B 387) angeführten Versuche von Bogitch[1146]) zeigen, weisen die Eisensilicatschmelzen eine sehr verschiedene Farbe je nach dem Oxydationsgrad des in ihnen enthaltenen Eisens auf; insbesondere sind die blauen Farben auffallend. Die Frage nach den Umständen, unter denen diese Farben zustandekommen, gewann ein erhöhtes Interesse, nachdem Gmelin (1779) festgestellt hatte, daß die schön blaue Farbe des chinesischen Porzellans auf Eisen und nicht, wie man vermutete, auf Kobalt zurückzuführen sei. Bekannt ist ferner, daß auch vulkanische und künstliche eisenhaltige Schlacken mitunter eine prächtige Blaufärbung aufweisen und daß schließlich verschiedene blau gefärbte Eisensilicatmineralien existieren (blauer Asbest usw.). Zahlreiche Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Farbe im wesentlichen durch das Verhältnis von zwei- zu dreiwertigem Eisen in den Materialien bestimmt wird, so zwar, daß etwa nach Bogitch[1146]) einem hohen Gehalt an Fe_2O_3 eine gelbbraune Farbe entspricht, die mit steigendem Anteil an FeO in grüne Mischfarben übergeht, bis die Schmelze bei etwa $2\,FeO : 1\,Fe_2O_3$ blau erscheint. Weitere Reduktion bringt wieder grüne Mischfarben. Dem reinen Ferrosilicat wird eine gelbe Farbe zugeschrieben. Bei noch weiter geführter Reduktion entstehen nochmals grüne Mischfarben bis zum Auftreten der rein blauen Farbe eines hypothetischen Suboxydes (vgl. S. B 388). Andere Autoren kommen zu etwas abweichenden Ergebnissen und ziehen auch die Faktoren in Betracht, die außer dem Oxydationsgrad des Eisens die Farbe beeinflussen. Die Anführung dieser Einzelheiten würde zu weit führen; eine sehr eingehende Besprechung aller in Betracht kommenden Umstände auf Grund der einschlägigen Literatur und eigener Versuche findet sich bei Bancroft und Cunningham[1163]) (vgl. auch S. B 354, 390).

Ferrifluorsilicat soll nach Berzelius durch Sättigen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ferrihydroxyd oder durch Mischen von Ferrisulfat mit Bariumfluorsilicat in Form einer nach dem Eintrocknen halb durchsichtigen, fleischroten gummiähnlichen Masse erhalten werden. Recoura[659]) wies aber nach, daß bei dem Prozeß nicht das Ferrifluorsilicat entsteht, denn dieses spaltet sich augenblicklich gemäß der Gleichung $(SiF_6)_3Fe_2 = SiF_4 + 2\,(SiF_6)FeF$. Das abgespaltene SiF_4 wird durch das Wasser in bekannter Weise in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Die Reindarstellung der Verbindung $FFe(SiF_6)$ gelang nicht.

Über das Ferrititanat siehe dieses Handbuch, Band III/2, S. 442.

Ferriborat, $Fe(BO_2)_3 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$, findet sich natürlich als Lagonit. Beim Fällen von Ferrisalzen mit Alkaliboraten entstehen Niederschläge von basischen Ferriboraten, die durch Wasser teilweise zersetzt werden[84]). Fe_2O_3 und B_2O_3 reagieren beim Erhitzen bis auf 820° nur sehr wenig miteinander[891]), bei sehr langem Schmelzen erfolgt teilweise Reduktion des Fe_2O_3 zu FeO, am Boden der Schmelze finden sich Kristalle von der angenäherten Zusammensetzung

$3\,B_2O_3 \cdot 2\,FeO \cdot 2\,Fe_2O_3$ (Guertler[432c]). Über Gallerten von Ferriborat vgl. Prakasch, Dhar[1143]).

Fe_2O_3 färbt Alkaliboratschmelzen gelb; wird das Fe_2O_3 zu FeO reduziert, so treten zunächst grüne Farbtöne auf, bis die Schmelze bei einem Verhältnis von etwa 4 FeO : 1 Fe_2O_3 schön blau wird. Ist das ganze Eisen zu FeO reduziert, so erscheint die Schmelze farblos. Eingehende Untersuchungen über die geeigneten Bedingungen zum Hervorbringen der einzelnen Farbtöne haben Bancroft und Cunnigham[1163]) angestellt, in deren Arbeit sich auch eine sehr gründliche Besprechung der einschlägigen Literatur vorfindet.

Eisen(3)-ammine.

Die Ferrisalze haben eine auffallend geringe Neigung mit Ammoniak Komplexverbindungen zu bilden. Solche Verbindungen entstehen nur bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die trockenen Ferrisalze bei niedriger Temperatur, durch Wasser werden sie unter Bildung von Ferrihydroxyd zerlegt. (Über das abweichende Verhalten des Ferripyrophosphates gegenüber Ammoniak vgl. S. B356.)

Bemerkenswert ist, daß die Verwandtschaft des dreiwertigen Eisens gegenüber Ammoniak geringer ist, als die des zweiwertigen Eisens, während bei anderen Metallen die Beständigkeit der Ammine mit der Wertigkeit des Metalles ansteigt.

Eine größere Beständigkeit und Mannigfaltigkeit als die Ammoniakverbindung weisen die Verbindungen der Ferrisalze mit organischen Aminen auf. Sie sind aus wäßrigen Flüssigkeiten leicht in kristallisiertem Zustande zu gewinnen.

Verbindungen der Ferrisalze mit Ammoniak.

Ammoniakate des Ferrichlorides: Läßt man Ammoniakgas auf trockenes Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so soll nach Rose[23]) eine Verbindung $FeCl_3 \cdot NH_3$ entstehen, die sich in Wasser unter Zischen zu einer dunkelroten Flüssigkeit löst. Spätere Untersuchungen von Miller[322]) und Hüttig[764]) (vgl. auch [304])) haben ergeben, daß wasserfreies Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Volumenvermehrung 6 Mole NH_3 aufnimmt.

$FeCl_3 \cdot 6\,NH_3$ ist ein dunkelgelbes sandiges Pulver von der Dichte $d\ ^{25}/_{4^0} = 1{,}540$ und dem Molekularvolumen 171,7 (W. Biltz, Birk[853])).

Bei Zimmertemperatur ist die Verbindung unter einer Atmosphäre von Ammoniak beständig. Im Luftstrom oder im höchsten Vakuum verliert sie bei Zimmertemperatur ein Mol Ammoniak[853]). Bei 100° gibt sie an einen trockenen Luftstrom 2 Mole Ammoniak ab, bei 200° 5 Mole. Bei 280° tritt vollständige Zersetzung ein.

Die Ammoniak-Tensionen (p) betragen nach Ephraim und Millmann[724]):

Temp.:	27,5	38,3	49	58	65	70,5°
p:	112	200	324	468	586	714 mm Hg

Es entstehen beim Entzug von NH_3 feste Lösungen.

Auffallend ist, daß die Verbindung einen geringeren Ammoniakdruck aufweist, als das entsprechende Bromid. In Berührung mit Wasser wird das Ammoniakat sofort unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt.

$FeCl_3 \cdot 12\,NH_3$: Während bei Zimmertemperatur $FeCl_3 \cdot 6\,NH_3$ das höchste existenzfähige Ammoniakat des Ferrichlorides ist, vermag dieses beim Schmelz-

punkt des Ammoniaks (—79°) nach Hüttig[764]) noch weitere 6 Mole Ammoniak stabil anzulagern. In Fig. B 134 ist der Zusammenhang zwischen dem Ammoniakdruck und der Zahl der aufgenommenen Mole Ammoniak bei —79° eingezeichnet:

Da der Sättigungsdruck des flüssigen Ammoniaks bei —79° ungefähr 40 mm beträgt, sieht man, daß $FeCl_3 \cdot 12\,NH_3$ die ammoniakreichste neben NH_3 beständige Verbindung ist, denn bei weiterer Ammoniakzufuhr steigt der Druck plötzlich auf den Wert des reinen Ammoniaks. Die in der Figur angegebenen Ammoniak-Tensionen wurden sowohl beim Aufbau wie beim Abbau des Ammoniakates erreicht, es handelt sich also um echte Gleichgewichte.

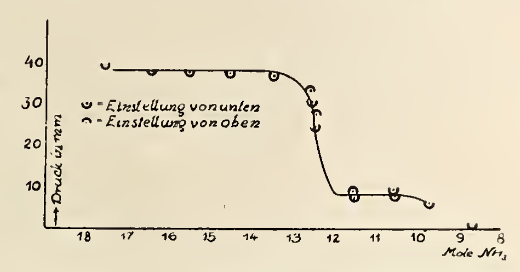


Fig. B134. Ammoniakdruck von Ferrichlorid-Ammoniakaten bei —79° nach Hüttig[764]).

Das $FeCl_3 \cdot 12\,NH_3$ ist eine weiße voluminöse Substanz mit einem Ammoniakdruck von 9 mm bei —79°.

$K_2FeCl_5 \cdot 6\,NH_3$?: Nach Ephraim und Millmann[724]) nimmt das wasserfreie K_2FeCl_5 ebenso wie das wasserfreie Ferrichlorid 6 Mole Ammoniak auf, allerdings erfolgt die Addition sehr langsam. Die entstehende Verbindung besitzt folgende Ammoniakdrucke:

Temp.:	0	14	20,5	26,5	32	40,5°
Druck:	130	275	365	450	560	720 mm Hg

Sie ist also leichter zersetzlich als das Salz $FeCl_3 \cdot 6\,NH_3$.

Über Verbindung des Äthylätherferrichlorides mit Ammoniak vgl. [723]).

Ferribromidammin, $FeBr_3 \cdot 6\,NH_3$: Nach Ephraim und Millmann[724]) nimmt wasserfreies Ferribromid ebenso wie das Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur 6 Mole Ammoniak unter starker Volumvermehrung auf. Die Ammoniakdrucke (p) der dunkelbraunen Verbindung sind:

Temp.:	0	16	30,5	40,2	49	53°
Druck p:	73	156	331	490	661	734 mm Hg

Entfernt man etwas Ammoniak, so sinken bei gleicher Temperatur die Drucke. Dieses Verhalten, das übrigens auch bei dem Chlorid zu beobachten ist, deutet auf die Bildung fester Lösungen beim Abbau (vgl. [660])). Die Tensionskurve der reinen Verbindung liegt demnach etwas oberhalb der gemessenen. Die Dissoziationswärme beträgt bei etwa 45° ($p = \sim 760$) 11,2 kcal.

Ammoniakate des Ferrisulfates: Leitet man Ammoniakgas über wasserfreies kristallisiertes Ferrisulfat, so wird das Ammoniak in beträchtlicher Menge aufgenommen, wobei aber Form und der Glanz der Kristallblättchen sehr gut erhalten bleiben und das Volumen sich nur mäßig vergrößert (Pseudomorphosen). Erst nach mehrtägigem Überleiten ist nach Ephraim[979]) (vgl. auch [724])) das Gleichgewicht erreicht. Die Menge des aufgenommenen Ammoniaks entspricht 13 Molen. Die Farbe des Ferrisulfates ist nach der Aufnahme von 3 Molen Ammoniak hellbraun, mit etwa 9 Molen Ammoniak zimmtbraun, sie wird hierauf heller und schließlich rehbraun. Beim Eintauchen von Ferrisulfat in flüssiges Ammoniak wird bemerkenswerterweise kein NH_3 aufgenommen.

Die Abbaukurve (bei steigender Temperatur) (Fig. B 135) zeigt ein Gebiet fester Lösung von etwas mehr als 12 Mol NH_3 bis zu 6 Mol NH_3 zwischen 0° und

etwas über 100°. Dann erfolgt nur geringer Abbau, bei 193° aber entweichen 2 Mole Ammoniak ziemlich plötzlich und es folgt abermals ein Gebiet fester Lösung, das zwischen 200 und 300° vom Tetramin zum Diamin führt. Scheinbar existieren also Verbindungen des Ferrisulfates mit 6 und 4 Molen NH_3.

Die Farbe bleibt bis 350° braun, bei weiterer Temperatursteigerung wird sie heller und schließlich fast weiß. Das Endprodukt löst sich im Gegensatz zu dem

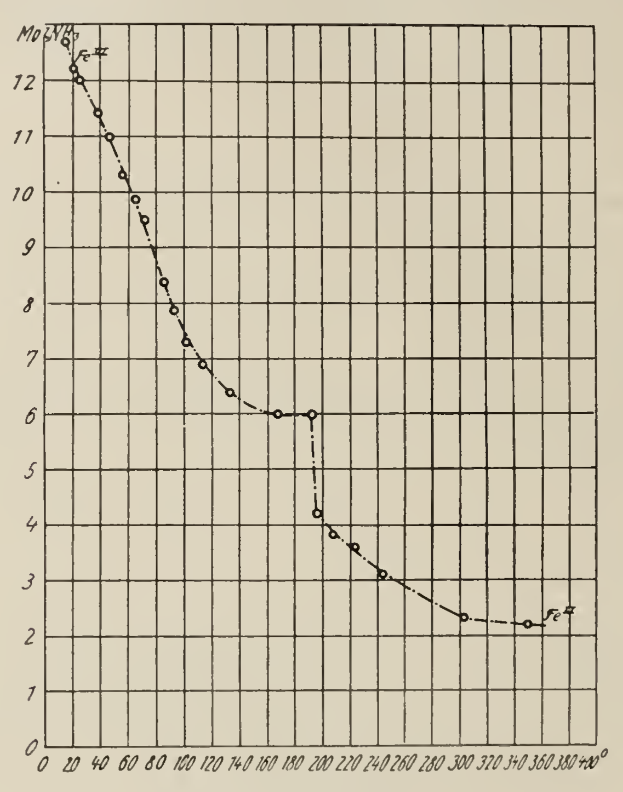


Fig. B 135. Abbau der Ferrisulfat-Ammoniakate nach Ephraim[979]).

kristallisierten Ferrisulfat leicht in Wasser. Es enthält etwas Ferroeisen und Ammoniumsalz. Nach G. L. Clark[901c]) hat die Verbindung $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12\,NH_3$ bei 27° den Zersetzungsdruck von 760 mm.

Eine Verbindung $[Fe_2(NH_3)_8](SO_4)_3 + 4\,H_2O$ wurde von Spacu[679]) durch Überleiten von trockenem Ammoniak über pulverisiertes $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ erhalten. Rotbraunes Pulver, das an der Luft Ammoniak abgibt und durch Wasser unter Bildung von Ferrihydroxyd zersetzt wird; unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Säuren.

Verbindungen mit organischen Aminen.

Eine Verbindung des Ferrisulfates mit **Äthylendiamin**(en) von der Zusammensetzung $[Fe\,en\,(NH_3)_4](SO_4)_3 \cdot 3\,SO_4(NH_4)_2 + H_2O$ wurde von Spacu[679]) dargestellt. Hellbraunes Pulver.

Verbindungen mit Harnstoff: Die folgenden von Barbieri[661, 698]) gewonnenen Verbindungen von der allgemeinen Formel $[Fe(CO(NH_2)_2)_6]R_3 = [K]R_3$, sind den von Sell beschriebenen Chromverbindungen (vgl. Bd. IV, 1. Abt., 2. Hälfte,

S. 216) sowohl chemisch wie kristallographisch vollkommen analog; manche bilden mit der analogen Chromverbindung in jedem Verhältnis Mischkristalle. Die Ferriverbindungen werden aus wasserhaltigen Ferrisalzen durch Behandeln mit einer konzentrierten Harnstofflösung erhalten. Die Reaktion vollzieht sich schon in der Kälte. Der Ferrikomplex ist aber weniger stabil als der entsprechende Chrom-Harnstoffkomplex. Die verdünnten Lösungen der Ferriharnstoffsalze sind gelb, die konzentrierten Lösungen und die feste Verbindung meist blaugrün gefärbt. Mit Ammoniak entsteht schon in der Kälte ein Niederschlag von Ferrihydroxyd. Dargestellt wurden:

Chlorid, $[K]Cl_3 \cdot 3\,H_2O$, in Wasser sehr leicht lösliches kristallinisches Pulver[661]).

Bromid, $[K]Br_3 \cdot 3\,H_2O$, weißlichgrünes kristallinisches Pulver[661]).

Perbromid, $[K]Br_3 \cdot 3\,Br_2$, braungelbes Pulver, verliert beim Trocknen Brom[661]).

Perchlorat, $[K](ClO_4)_3$, hellblaue nadelförmige Kristalle, in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich[661]).

Persulfat, $[K]_2(S_2O_8)_3$, bläulichgrünes kristallinisches Pulver, in Wasser leicht löslich[698]).

Nitrat, $[K](NO_3)_3$, blaugrüne Kristalle, in Wasser leicht löslich[661]).

Nitratperjodid, $[K](NO_3)_2J \cdot J_2$, aus dem Nitrat und Jod-Jodnatriumlösung gewonnen, rotbraune kristallinische Prismen, an der Luft beständig[661]).

Permanganat, $[K](MnO_4)_3$, aus dem Nitrat und Natriumpermanganat dargestellt. Dunkles Kristallpulver, in Wasser mit violetter Farbe löslich, bildet mit dem Perchlorat in jedem Verhältnis Mischkristalle.

Bichromat, $[K]_2(Cr_2O_7)_3$, orangegelbes kristallinisches Pulver, wird am Licht grün[661]).

Harnstoffverbindungen von Ferriacetat s. S. B 373.

Verbindungen mit Pyridin, Chinolin und Antipyrin sind in größerer Zahl bekannt. Die Konstitution der Verbindungen ist nicht vollständig sichergestellt.

$FeCl_3 \cdot 4\,Py$ wird von Spacu[679]) als Tetrapyridin-Ferrichlorid $[FePy_4]Cl_3$ aufgefaßt, von Weinland und Kissling[819]) dagegen als Oktapyridin-μ-dichloro-diferri-chlorid $\left[Py_4Fe\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}FePy_4\right]Cl_4$. Es entsteht beim Eintragen von wasserfreiem Ferrichlorid in stark gekühltes Pyridin ($1\,FeCl_3 : 20\,Py$). Dunkelrote Kriställchen, die über P_2O_5 beständig sind, dagegen nicht über $CaCl_2$ oder H_2SO_4. Durch Wasser wird die Verbindung unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt, ebenso durch Aceton oder Alkohol. In Pyridin ist sie unzersetzt löslich.

$2\,FeCl_3 \cdot 3\,Py$, von Spacu[679]) als $[Fe_2Py_3]Cl_6$ angesehen, von Weinland und Kissling[819]) dagegen als

$$\left[\begin{matrix}Py\\Py\\Py\\Cl\end{matrix} Fe \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} Fe \begin{matrix}Py\\Py\\Py\\Cl\end{matrix}\right][FeCl_4]_2,$$

kristallisiert aus wasserfreiem Ferrichlorid und Pyridin in alkoholischer Lösung. Sattbraune unregelmäßige sechsseitige Tafeln. Entsprechende Verbindungen von Ferrichlorid und Ferribromid mit Antipyrin vgl. Calzolari[595]), Weinland, Schmid[859]).

$2\,FeCl_3 \cdot (PyHCl) \cdot 3\,Py$ $= [Fe_2Cl_7Py_3]HPy$ wird aus der alkoholischen Lösung des folgenden Salzes auf Pyridinzusatz in Form orangefarbiger warzenförmiger Aggregate erhalten[819]).

$2\,FeCl_3 \cdot 2\,(PyHCl) \cdot 2\,Py$ $= [Fe_2Cl_8Py_2]H_2Py_2$, aus $2\,FeCl_3 \cdot 3\,(ClH \cdot Py)$ mit Pyridin im Verhältnis 1 : 2 in alkoholischer Lösung. Hellorangefarbige quadratische Blättchen[819].

$2\,FeCl_3 \cdot 3\,(PyHCl)Py$ $= [Fe_2Cl_9Py]H_3Py_3$, aus $2\,FeCl_3 \cdot 3\,(ClHPy)$ beim Verreiben mit Pyridin im Verhältnis 1 : 1 unter Äther gewonnen. Hellorangefarbiges Kristallpulver[819].

$FeCl_2OH \cdot 2\,Py$ $= 2\left[Fe\begin{matrix}Py_4\\(OH)_2\end{matrix}\right][FeCl_4]$, granatrote dicke Kristalle[819].

$FeCl_2(OH)FeCl_2(OCH_3)\,4\,Py$ $= \left[\begin{matrix}Py_4\\FeOCH_3\\OH\end{matrix}\right][FeCl_4]$, gelbbräunliches Kristallpulver[819].

$FeCl_3 \cdot HNO_3 \cdot 2\,Py$ $= [Fe_2Cl_6(NO_3)_2Py_2] \cdot H_2Py_2$, gelbbraune Prismen[819].

$Fe(OH)Br_2 \cdot Py$, rotbraun. in Wasser leicht, in Alkohol, Äther wenig löslich[679].

$Fe(SCN)_3 \cdot 3\,Py$, entsteht aus einer ätherischen Lösung von Ferrichlorid und Rhodankalium auf Zusatz von Pyridin. Dunkelgrüne Kristalle, in Äther mit dunkelroter Farbe schwer löslich. Entsprechende Verbindungen wurden mit Chinolin und Antipyrin erhalten[573, 595, 859].

$[Fe_2Py_4](SO_4)_3 + 4\,H_2O$ wurde aus Ferrisulfat-Hydrat mit überschüssigem Pyridin bei 50—60° erhalten. Hellbraun gelbes amorphes Pulver, das durch Wasser zersetzt wird[679].

$[Fe_2Py(NH_3)_7](SO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$, entsteht aus dem vorhergehenden Salz beim Überleiten von Ammoniak. Bräunliches amorphes Pulver, verliert an der Luft Ammoniak und wird durch Wasser zersetzt[679].

$(Fe_2Py_4)(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$, aus Pyridin und Ammoniumferrialaun ziegelrotes amorphes Pulver. **$[Fe_2Py(NH_3)_7](SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$**, aus der vorhergehenden Verbindung beim Überleiten von Ammoniak. Dunkelbraunes Pulver[679].

$[Fe_2Py_4](SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$, braunrotes Pulver. **$[Fe_2Py(NH_3)_7](SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$**, dunkelbraunes Pulver[679].

Pyridinverbindungen der komplexen Ferriacetate s. S. B372.

Antipyrin- und Pyramidonverbindungen der Ferrisalze (s. auch oben) sind von Weinland, Schmid[859]) in großer Zahl beschrieben worden. Ein Hexaantipyrinferriperchlorat, $Fe(ClO_4)_3 \cdot (C_{11}H_{12}N_2O)_6$, wurde auch von Wilke-Dörfurt und Schliephake[1125] dargestellt. Seine magnet. Suszeptibilität ist von Berkman, Zocher[957] und Welo[1074] bestimmt worden (vgl. S. B 137). Weitere Hexaantipyrinverbindungen sind von Wilke-Dörfurt und Mureck[1130] erhalten worden, nämlich $[FeAntp_6](BF_4)_3$ (Smp. = 218°, $d^{25}/_4$ = 1,325), $[FeAntp_6](SO_3F)_3$ ($d^{25}/_4$ = 1.367) und $[FeAntp_6]_2(Cr_2O_7)_3$.

Eine **Anilinverbindung** $[Fe(Anil)_5(3\,H_2O)](SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ wurde von Spacu[679] hergestellt. Hellrotbraunes Pulver.

Benzidinverbindungen: $FeCl_3 \cdot 3\,Bzd \cdot 2\,H_2O$, beigefarbene Blättchen, luftbeständig, lichtempfindlich[900]; — $\left[Fe\begin{matrix}Bzd\\(H_2O)_2\end{matrix}\right](NO_3)_3$, grünlicher Niederschlag, der mit der Zeit braun wird. — $[FeBzd](NO_3)_3$, braunes kristallinisches Pulver[1030].

Nachträge für Eisen(3)-verbindungen.

Hydrolyse der Ferrisalze (zu S. B 141). Die Konstante der Säuredissoziation des Hexaquoferiions nach $[Fe(H_2O)_6]^{\cdots} \rightleftarrows \left[\begin{matrix} OH \\ (H_2O)_5 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ (Hydrolysekonstante), wurde von Brönsted und Volquartz (Z. phys. Ch. **134**, 97 [1928]) an 0,01 mol-$Fe(NO_3)_3$-Lösungen zu $K = 3{,}4 \cdot 10^{-3}$ bei 15° bestimmt. Für Ferrichlorid berechnete Bjerrum (s. S. B 186) bei 25° den Wert $K = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$, was bei 15° etwa $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ entsprechen würde. Die Unterschiede sind darauf zurückzuführen, daß in der $FeCl_3$-Lösung ein erheblicher Teil des Eisens komplex gebunden ist, in der Nitratlösung dagegen nicht.

Ferriäthylat (zu S. B 222). Sutra (Bull. Soc. chim. France [4] **47**, 68 [1930]) bezweifelt, daß es möglich sei, nach den Angaben von Thiessen und Koerner reines Ferriäthylat herzustellen wegen der nicht auszuschließenden Feuchtigkeitsspuren. Fast reines Ferriäthylat erhielt er aus Brommagnesiumäthylat und wasserfreiem $FeCl_3$. Weniger günstige Ergebnisse hatten Versuche zur direkten Darstellung aus abs. Alkohol und hochaktivem Eisen. Thiessen und Koerner (Zs. anorg. Chem. **191** [1930] 74) halten ihre Angaben aufrecht und bestreiten die Überlegenheit der Sutraschen Arbeitsweise.

Eisen(3)-hydroxyd (zu S. B 224, 230, 231). Isobare Entwässerungskurven zahlreicher Eisenhydroxydmineralien wurden von Hüttig und Zörner (Z. Elektroch. **36**, 259 [1930]) aufgenommen. Bemerkenswert ist, daß für alle Limonite im Gebiet der Abgabe des Monohydratwassers der Zersetzungsdruck von 10 mm übereinstimmend bei der Temperatur von 177° festgestellt wurde. Daraus berechnet sich die Wärmetönung für die Abgabe eines Moles H_2O zu $Q = 19000$ cal.

(Zu S. B 237, 238). Das nach Tommasi (S. B 234) hergestellte gelbe Ferrihydroxyd zeigt sowohl im frischen Zustande wie nach 29jähriger Aufbewahrung das Röntgenogramm von α-FeOOH. Bei der isobaren Entwässerung gibt es die gleichen Kurven wie die natürlichen Limonite (Hüttig, Zörner l. c.).

(Zu S. B 247). Aus dem Verlauf der Titrationskurve von Ferrisalz mit Alkali berechnet Elder jr. (Trans. Amer. electroch. Soc. **57** [1930]; Chem. Zbl. **1930** I, 3215) das Löslichkeitsprodukt von $Fe(OH)_3$ zu ca. 10^{-37}.

(Zu S. B. 253). Sehr eingehende Betrachtungen über die Alterungsreihen von amorphem Ferrihydroxyd über Limonit zu Goethit einerseits, und zu Hydrohämatit (und Hämatit) andererseits finden sich bei Hüttig und Zörner (l. c.).

Eisen(3)-oxyd (zu S. B 260). Durch Verbrennen von $FeCl_3$ oder $FeCl_2$ in fein verteiltem Zustande oder in Dampfform mit Luft bei ca. 830—900° erhält man unmittelbar festes kristallinisches Fe_2O_3 (Sulphur & Smelting Corp., Engl. P. 314075 [1929]).

(Zu S. B 269). Über die Elektronenbeugung bei Reflexion eines Elektronenstrahles an den Kristallflächen des Hämatits unter konstantem Einfallswinkel und Variation der Strahlungsgeschwindigkeit haben Rupp und Schmid (Naturw. **18**, 459 [1930]) Versuche angestellt. Es treten für den Einfallswinkel 60° an der Fläche (10$\bar{1}$1) Beugungs-Maxima bei den Volt-Geschwindigkeiten 64, 81, 125 und 136 V auf. An der Fläche (111) des Magnetitkristalls werden solche Maxima bei 57 und 105 V erhalten.

Eisen(2,3)-oxyd (zu S. B 288). Über die Elektronenbeugung an Magnetitkristallen vgl. oben bei Eisen(3)-oxyd (Hämatit).

Ferrite (zu S. B 292). Gemische von Fe_2O_3 mit CoO und NiO zeigen in der Nähe der Zusammensetzung $(Fe_2O_3)_2$ NiO·CoO ein scharf ausgeprägtes Maximum des Magnetismus. Daraus wird auf die Existenz eines gemischten Ferrites dieser Zusammensetzung geschlossen (Veil, C. r. **190**, 181 [1930]).

Ferrisulfat (zu S. B 308). Über das K-Röntgenemissionsspektrum des Ferrisulfates vgl. Lundquist (Z. Phys. **60**, 642 [1930]).

$5\,K_2O \cdot 3\,Fe_2O_3 \cdot 12\,SO_3 \cdot 19\,(18)\,H_2O$, Metavoltin (zu S. B 334). Kristallisiert aus einer Lösung von 300 g H_2O, 19,5 g K_2SO_4 und 27 g $Fe_2(SO_4)_3$ bei mehrtägigem Erhitzen auf 70—80° in 2—3 mm langen Kristallen. Durch röntgenographische Untersuchung wurde das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}957$ festgestellt. Die Kantenlängen des hexagonalen Elementarkörpers sind $a = 19{,}43$ Å, $c = 18{,}60$ Å. (Gossner und Arm, Ztschr. Krist. **72**, 202 [1929]).

Ferrinitratlösung (zu S. B 343). Über die Hydrolysenkonstante siehe oben unter Nachtrag zu S. B 141.

Ferrioxalat (zu S. B 380). Über die Anwendung der Ferrioxalate in der Farbenphotographie vgl. Martinez (Engl. P. 323768 [1930]).

Literatur zu Ferriverbindungen.

1790.

1) Maquer, Chem. Wörterbuch 1790, Bd. **6**, 548.

1804.

2) Gehlen, Gehlens J. **3**, 566.

1806.

2a) Lenz, Tab. S. 46.

1815.

3) Berzelius, Schweig. J. **15**, 301 (1815); **22**, 290 (1818).

1819.

4) Doebereiner, Schweig. J. **26**, 271.
4a) Doebereiner, Schweig. J. **28**, 43.

1821.

5) Berzelius, Schweig. J. **32**, 156, 162, 178.

1822.

5a) H. Rose, Gilb. Ann. **72**, 187.
5b) Mitscherlich, Ann. Chim. Phys. (2) **19**, 377; Ges. Schriften (Berlin 1896) S. 55.

1823.

6) Berzelius, Ann. Chim. Phys. [2] **27**, 61.
7) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. (2) **22**, 15, 415.

1824.

7a) Berthier, Ann. Chim. Phys. [2] **27**, 19.

1825.

8) Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 129.
9) Pleischl, Mag. Pharm. **9**, 252.

1826.

10) Liebig, Schweig. J. **48**, 107.
10a) Mosander, Pogg. Ann. **6**, 35.

1827.

11) Maus, Pogg. Ann. **11**, 77.
12) Breithaupt, Schweig. J. **50**, 314.
13) H. Rose, Pogg. Ann. **9**, 35.

1828.

14) H. Rose, Pogg. Ann. **12**, 294.
15) Wetzlar, Schweig. J. **53**, 94.

1829.

16) Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1829.
17) Mitscherlich, Fikentscher, Pogg. Ann. **15**, 630.
18) Fischer, Schweig. J. **56**, 361.

1831.

19) Liebig, Wöhler, Pogg. Ann. **21**, 582.
20) Abich, Pogg. Ann. **23**, 354.
21) Döbereiner, Schweig. J. **62**, 90.
22) Winkler, Buchners Repert. Pharm. **38**, 197.
22a) Neumann, Pogg. Ann. **23**, 37.

1832.

23) Rose, Pogg. Ann. **24**, 302.
24) Suckow, Über die chemischen Wirkungen des Lichtes **1832**, 27.

1833.

25) Rose, Pogg. Ann. **27**, 309.
26) Berzelius, Pogg. Ann. **27**, 131.

1834.

27) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. III, 432ff.
28) Bunsen, Berthold, Das Eisenoxydhdrat, ein Gegengift der arsenigen Säure, 1834; Bunsen: Ges. Abhandlg. (1904) I, 77—150.

1835.

29) Mitscherlich, Lehrb. **2**, 2, 21.

1836.

30) Bengieser, Lieb. Ann. **17**, 260.

1837.

31) Wöhler, Lieb. Ann. **22**, 56.

1838.

32) Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 559.
33) Preuß, Lieb. Ann. **26**, 96.
34) Wöhler, Lieb. Ann. **28**, 92.
35) Schaffgotsch, Pogg. Ann. **43**, 117.
36) Scheerer, Pogg. Ann. **45**, 188.

1839.

37) Mohr, Lieb. Ann. **29**, 173.
38) Fritzsche, J. prakt. Ch. **18**, 479.
39) Rammelsberg, Pogg. Ann. **46**, 283.
40) Bussy, J. Pharm. **1838**; J. prakt. Chem. **16**, 395.
41) Winckler, Buchners Repert. Pharm. **67**, 150.
41a) Soubeiran, Capitaine, J. de Pharm. **25**, 737; J. prakt. Ch. **19**, 435 (1840).

1840.

42) Schaffgotsch, Pogg. Ann. **50**, 533.
43) Guibourt, Arch. Pharm. [2] **23**, 69.
44) Vogel, J. prakt. Ch. **20**, 362.

1841.

45) Regnault, Ann. Chim. Phys. [3] **1**, 129; Pogg. Ann. **53**, 60, 243.
46) Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 234.
46a) Procter, J. de Pharm. [3] **1**, 414.

1842.

47) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 68.
48) Abich, Bihang. Sv. Akad. Handl. **1842**, 5.
49) Heintz, Pogg. Ann. **55**, 331.
50) Anthon, Buchners Repert. Pharm. **76**, 361.
50a) Meitzendorff, Pogg. Ann. **56**, 80.
50b) Mercer, Phil. Mag. J. **20**, 340.

1843.

51) Chodnew, J. prakt. Ch. **28**, 221.
52) Wächter, J. prakt. Ch. **30**, 326.
53) Barreswil, J. Pharm. [3] **4**, 455.
53a) Andrews, Pogg. Ann. **59**, 439.

1844.

54) Wittstein, Buchners Repert. Pharm. [2] **36**, 30.
55) Gobley, J. de Pharm. [3] **5**, 301.
56) Schaffner, Lieb. Ann. **51**, 177.
57) Koene, Pogg. Ann. **63**, 444.
58) Fresenius, Will, Lieb. Ann. **50**, 379.
58a) Werther, J. prakt. Ch. **32**, 399.
58b) Wittstein, Repert. Pharm. **86**, 362 (1844); **92**, 2 (1846).

1845.

59) Barreswil, Pharm. Zentrbl. **1845**, 604; C. r. **20**, 1366; J. prakt. Ch. **36**, 30.
60) Rammelsberg, Lieb. Ann. **56**, 211.
61) Rammelsberg, Pogg. Ann. **64**, 251, 405.
62) Rees, C. r. **21**, 1116.
63) Wittstein, Buchners Repert. Pharm. [2] **39**, 145; **41**, 32.

1846.

64) Rammelsberg, Pogg. Ann. **68**, 276.
64a) Monthiers, J. de Pharm. [3] **9**, 263; J. prakt. Ch. **38**, 173; Calloud, J. de Pharm. [3] **10**, 182; J. prakt. Ch. **39**, 227.

1847.

65) Muspratt, Phil. Mag. [3] **30**, 414; Lieb. Ann. **64**, 240; J. B. **1847**, 370.
66) Persoz, Ann. Chim. Phys. [3] **20**, 315.
67) Maddrell, Phil. Mag. [3] **30**, 322; Lieb. Ann. **61**, 59.

1848.

68) Rose, Abh. Berl. Akad., April **1848**; Pogg. Ann. **74**, 440; J. prakt. Ch. **44**, 230.
69) Fleitmann, Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 390.

1849.

70) Muspratt, Quart. J. chem. Soc. **2**, 52; J. B. **1849**, 251.

1850.

71) Hausmann, Abh. Götting. Ges. **4**, 238.
72) Gladstone, Quart. J. ch. Soc. **3**, 135; J. B. **1850**, 284.
73) Kotschoubey, J. prakt. Ch. **49**, 182.
73a) Ordway, Am. J. sc. (Sill.) [2] **9**, 30; J. B. **1850**, 327.

1851.

74) Lefort, J. Pharm. **20**, 240; J. B. **1851**, 358.
75) de Sénarmont, Ann. Chim. Phys. **30**, 129 (1850); **32**, 409 (1851).
76) J. J. Ébelmen, C. r. **32**, 710; **33**, 526; Ann. Chim. Phys. [3] **33**, 47; Lieb. Ann. **80**, 211.
77) Pelouze, Ann. Chim. Phys. [3] **33**, 5.

1852.

78) Lefort, C. r. **34**, 488.
79) Salm-Horstmar, J. prakt. Ch. **55**, 346.

1853.

80) Le Roy, J. Pharm. **25**, 359.
81) Wittstein, Vierteljahrsschr. Pharm. **1**, 275; **2**, 372.
81a) Limberger, Vierteljahrsschr. Pharm. **2**, 372; J. B. **1853**, 370.
82) Philipps, Graham-Otto: Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., Bd. II/2, S. 725.
83) Hausmann, Lieb. Ann. **89**, 109; J. B. **1853**, 371.
84) Rose, Lieb. Ann. **88**, 225.

1854.

85) Vogel, J. prakt. Ch. **63**, 187; Dingl. J. **132**, 275; J. B. **1854**, 363.
86) v. Hauer, Ber. Wien. Akad. **13**, 456.
87) Daubrée, C. r. **39**, 135.
88) Hart, J. pr. Chem. **64**, 57; J. B. **1854**, 363.
88a) Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten usw. 118; J. B. **1854**, 393.

1855.

89) Péan de St. Gilles, C. r. **40**, 568, 1243; Ann. Chim. Phys. [3] **46**, 47 (1856).
90) Jenzsch, Pogg. Ann. **94**, 175 (1855); **98**, 629 (1856).
90a) Rose, Pogg. Ann. **94**, 459.
90b) Gladstone, Phil. Trans. **1855**, 179; Chem. News **67** (1893), 1.
90c) Rammelsberg, Kristallographische Chemie, Berlin 1855.

1856.

91) Sainte-Claire Deville, C. r. **43**, 970; Ann. Chim. Phys. [3] **49**, 79 (1857).
92) Marignac, Ann. Mines. [5] **9**, 11; J. B. **1856**, 397; Oeuv. compl. I, 431.
93) Grimm, Ramdohr, Lieb. Ann. **98**, 127.
94) Wittstein, Pogg. Ann. **97**, 158.
95) Langlois, Ann. Chim. Phys. [3] **48**, 502; J. B. **1856**, 551.
95a) Claus, Lieb. Ann. **99**, 48.
95b) Greiß, Pogg. Ann. **98**. 478.

1857.

96) Deville, Troost, C. r. **45**, 821.
97) Genth, J. prakt. Ch. **71**, 164.
98) Rose, Pogg. Ann. **101**, 323.
99) Schwarz, Die Chemie und Industrie unserer Zeit, S. 85.
100) Schiff, Lieb. Ann. **103**, 168; J. B. **1857**, 103.
101) E. Mayer, Vierteljahrschr. Pharm. **6**, 182 (1856).
101a) Draper, Phil. Mag. [4] **14**, 161; J. B. **1857**, 51.

1858.

102) Roussin, Ann. Chim. Phys. [3] **52**, 285.
103) Deville, Caron, C. r. **46**, 764.
104) Wallace, J. prakt. Ch. **76**, 310; J. B. **1858**, 71.
105) Ordway, Sill. Amer. J. Sci. [2] **26**, 197.
105a) Rammelsberg, Pogg. Ann. **104**, 497.

1859.

106) Weber, Pogg. Ann. **107**, 382.
107) Béchamp, Ann. Chim. Phys. [3] **57**, 296.
108) Robin, C. r. **49**, 500; Thénard, C. r. **49**, 289; Graeger, Lieb. Ann. **111**, 124.
109) Rammelsberg, Pogg. Ann. **107**, 451; Rammelsberg, Mineralchemie, S. 133.
110) Ulrich, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **1859**, Nr. 24; C. r. **1859**, 857.
111) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 386.
111a) Schiff, Lieb. Ann. **110**, 203; **111**, 366.
111b) Robbins, Chem. News **1**, 11; C. r. **56** (1863), 386.

1860.

112) Marignac, Ann. Chim. Phys. [3] **60**, 306.
113) Schiff, Lieb. Ann. **114**, 199.
114) Kuhlmann, Dingl. J. **155**, 31.
115) Struve, J. prakt. Ch. **79**, 321.

1861.

116) Deville, C. r. **52**, 1264; J. prakt. Ch. **84**, 122; Lieb. Ann. **120**, 180.
117) Weber, Pogg. Ann. **112**, 619.
118) Deville, C. r. **53**, 199.
119) Debray, C. r. **52**, 985; Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 437.
120) Kuhlmann, C. r. **52**, 1283 (1861); **39**, 135 (1854).
121) Reich, J. prakt. Ch. **83**, 265.
122) Ludwig, Arch. Pharm. [2] **107**, 1; J. B. **1861**, 433.
122a) Knop, N. Jb. Min. **1861**, 562.
122b) Wildenstein, J. pr. Ch. (1) **84**, 243.
122c) Elliot, Storer, Proc. Amer. Acad. **5**, 192, 207.

1862.

123) Graham, Ann. Chim. Phys. [3] **65**, 177; J. chem. Soc. **15**, 250.
124) Malaguti, C. r. **55**, 350, 714; **56**, (1863) 467; Malaguti, Lallemand, Ann. Chim. Phys. [3] **64**, 214 (1862); **69**, 214 (1863).
125) Elliot, Magnetic Combinations, Göttingen 1862.
126) Scheurer-Kestner, Ann. Chim. Phys. [3] **65**, 113; J. B. **1862**, 193.
127) Rose, Z. anal. Ch. **1**, 414.
128) Parkman, Sill. Amer. J. Sci. [2] **34**, 321; J. prakt. Ch. **89**, 112 (1863).
128a) de Luca, C. r. **55**, 615.
128b) Malaguti, C. r. **55**, 634, 714.

1863.

129) Weber, Pogg. Ann. **118**, 477.
130) Regnault, J. B. **1863**, 257, Anmerkung.
131) Mohr, Z. anal. Ch. **2**, 250.
132) Scheurer-Kestner, C. r. **53**, 653 (1861); **56**, 1092 (1863); Ann. Chim. Phys. [3] **63**, 422 (1861); **68**, 479, 490 (1863).

1864.

133) Müller, Pogg. Ann. **122**, 139.
134) Rammelsberg, Pogg. Ann. **121**, 337.
135) Nicklès, J. Pharm. [3] **45**, 24; J. B. **1864**, 255.
136) Debray, C. r. **59**, 40.
137) Gladstone, Holmes, J. chem. Soc. **17**, 225; Chem. News **9**, 260; J. B. **1864**, 149.
138) Baudrimont, Ann. Chim. Phys. [4] **2**, 15, 42; C. r. **55** (1862) 361.
139) Crookes, Church, Chem. News **9**, 205.

1865.

140) Ordway, Sill. Amer. J. Sci. [2] **40**, 316; ebenda **27**, (1859) 17.
141) Kopp, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **3**, 289.
142) Milck, ZS. Chem. **1866**, 28; J. B. **1865**, 262.
143) Willm, Ann. Chim. Phys. [4] **5**, 56.
143a) Nicklès, Ann. Chim. Phys. [4] **5**, 161.

1866.

144) Weltzien, Lieb. Ann. **138**, 129.
145) Elsner, J. prakt. Chem. **99**, 257.
146) Wittstein, Vierteljahrschr. Pharm. **15**, 185; J. B. **1866**, 243.
146a) Fizeau, Ann. Chim. Phys. (4) **8**, 335; Pogg. Ann. **128**, 564.

1867.

147) Fresenius, Z. anal. Ch. **6**, 92.
148) Wöhler, Ahrens, Lieb. Ann. **144**, 250.
149) Muck, Z. Chem. [2] **4**, 41; J. B. **1867**, 287.
150) Rose, J. prakt. Ch. **102**, 390.
151) Rammelsberg, Pogg. Ann. **132**, 491; Ber. Berl. Ak. **1866**, 537; **1867**, 211.
152) Gladstone, J. chem. Soc. **20**, 435.
153) Schwarzenberg, Lieb. Ann. **65**, 153 (1848).
153a) Phipson, Bull. Soc. chim. Paris [2] **7**, 322.

1868.

154) Nicklès, J. Pharm. Chim. [4] **7**, 15 u. **10**, 14; Revue des Cours scientif. **5**, Nr. 24, 390; J. B. **1868**, 262; Z. Chem. **1868**, 373; Z. anal. Ch. **7**, 480; N. Repert. Pharm. **17**, 471.
155) Schult, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl. 3. Bd., S. 358.
156) Warrington, J. prakt. Ch. **104**, 316.
157) Brescius, J. Gasbel. **1868**, 62; Dingl. J. **192**, 125 (1869).
158) Deicke, J. Gasbel. **1868**, 160.
159) Buhe, J. Gasbel. **1868**, 336.
160) Sidot, C. r. **66**, 1257.
161) Salkowski, J. prakt. Ch. **104**, 129.
162) Schult, Forh. Skandinav. Naturf. 10. Mode, Christiania **1869**, 452.
163) Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 528.

1869.

164) Vogel, N. Repert. Pharm. **18**, 157; J. B. **1869**, 268.
165) Debray, Bull. Soc. chim. **12**, 346; C. r. **68**, 913.
166) Lefort, J. Pharm. [4] **10**, 85, 240; J. B. **1869**, 267.
167) Lefort, C. r. **69**, 179.
168) Cox, J. Gasbel. **1869**, 584.
169) Wagner, Dingl. J. **192**, 131.
170) Preis, J. prakt. Ch. **107**, 10, 64.
171) Schneider, Pogg. Ann. **136**, 460; J. prakt. Ch. **108**, 16.
172) Reeb, J. Pharm. [4] **9**, 173.
172a) v. d. Wall, Inaug.-Diss. Leyden 1869.

1870.

173) Löw, Z. anal. Ch. **9**, 463.
174) Lang, Ber. Wien. Akad. **61**, 191.
174a) Deville, Ber. chem. Ges. **3**, 805.

1871.

175) Krecke, J. prakt. Ch. [2] **3**, 286.
176) Franz, J. prakt. Ch. [2] **4**, 238.
176a) Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 507, 531.

1872.

177) Franz, J. prakt. Ch. [2] **5**, 282.
178) Favre, Valson, C. r. **74**, 1016, 1165.

1873.

179) Pettersson, Ber. chem. Ges. **6**, 1466.
180) Pahl, Bl. Soc. chim. **19**, 115.
180a) Clarke, Const. of. Nat. Washington 1873 u. 1888.
180b) Hiebendaal, Onderzoek over eenige absorptiespektra, Acad. Proefschrift 1873; vgl. auch Kayser, Handbuch d. Spektroskopie 1905, III. Bd., S. 413.
180c) Méhu, J. B. **1873**, 570.

1874.

181) Bertels, J. B. **1874**, 268.
182) Millot, Bl. Soc. chim. [2] **22**, 242.
182a) Topsoe, Christiansen, Ann. Chim. Phys. [5] **1**, 25; Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6**, 499.
182b) Nordenskjöld, nach Groth, Chem. Krist. I, 226:
182c) Skey, Chem. N. **30**, 25.

1875.

183) Thomsen, J. prakt. Ch. [2] **11**, 422; (2) **21** (1880) 59; Thermochem. Untersuchungen Bd. 3, S. 294.
184) Rammelsberg, Mineralchem. 1875, S. 70.
185) Meister, Ber. chem. Ges. **8**, 771.
186) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **4**, 101.
187) Dupré, Chem. News **32**, 15; J. B. **1875**, 906.
188) Marchand, Étude sur la force chimique dans la lumière du soleil, 1875; vgl. Eder, Handbuch der Photographie, 3. Aufl. I. Bd., 3. Teil, S. 114.
189) Grouvelle, Balard, Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Chem. 6. Aufl., III, 361.
189a) Lupton, Chem. News **30**, 272; J. Chem. Soc. [2] **13**, 201.
189b) Smith, Chem N. **31** (1875) 212: — Emmens, Chem. N. **67** (1893) 42: Allan, Phil. Mag. (6) **17** (1909) 572: Proc. Edinb. Soc. **33** (1912/13) 69.
189c) Nilson, Nova Act. reg Soc. Upsal. III (1875). — Ber. chem. Ges. **8** (1875) 655; — Bull. Soc. chim. (2) **23**, 260.

1876.

190) Hager, vgl. Z. anal. Ch. **27**, 271.
191) Pettersson, Ber. chem. Ges. **9**, 1559.
192) Millot, C. r. **82**, 89.
193) Hager, Adjumenta varia chemica et pharmaceutica, Leipzig, 1876.
193a) Godeffroy, Arch. Pharm. [3] **9**, 343; J. B. **1876**, 227.

1877.

194) Thomsen, J. prakt. Ch. [2] **16**, 329.
195) Ramsay, J. chem. Soc. **32**, 395.
196) Müller, Min. Mitt., Beil. d. J. k. k. geol. Reichsa. **27**, 33.
197) Jörgensen, J. prakt. Ch. [2] **16**, 342.
198) Meyeringh, Ber. chem. Ges. **10**, 1942.
198a) Becquerel, Ann. Chim. Phys. (5) **12**, 42, 57.

1878.

199) Hensgen, Ber. chem. Ges. **11**, 1778.
200) Schroeder, Wied. Ann. **4**, 435.
201) Classen, Z. anal. Ch. **17**, 182.

202) List, Ber. chem. Ges. **11**, 1512.
203) Etard, C. r. **86**, 1399; **87**, 602.
204) Erlenmeyer, Heinrich, Lieb. Ann. **194**, 176.
204a) Svenson, Beibl. z. Wiedemanns Ann. d. Phys. **2**, 46.
204b) Wiedemann, Wied. Ann. **5**, 54.

1879.

205) V. und C. Meyer, Ber. chem. Ges. **12**, 1198.
206) Tommasi, Ricerche sulle formole di constitutione dei composti ferrici. Parte prima; Idrati ferrici, Firenze 1879; Bl. Soc. chim. [2] **37**, 196; **38**, 152 (1882); Monit. scient. [4] **2**, 164; Ber. chem. Ges. **12**, 1929, 2334.
207) Arzruni, Z. Kryst. **3**, 521.
208) Ditte, C. r. **89**, 641; Ann. Chim. Phys. [5] **18**, 336; Ber. **12**, 2270.
208a) Hensgen, Ber. chem. Ges. **12**, 1300, 1657.

1880.

209) Carnelley, Carleton-Williams, J. chem. Soc. **37**, 125.
210) Brunck, Gräbe, Ber. chem. Ges. **13**, 725.
211) Nilson, Pettersson, Ber. chem. Ges. **13**, 1459.
212) Verneuil, Bourgeois, Bl. Soc. chim. [2] **33**, 151; C. r. **90**, 223.
213) Eder, Valenta, Monatsh. **1**, 763; Wien. Ak. Ber. II. Abt. **82**, 614.
214) Eder, Monatsh. **1**, 755.
214a) Hautefeuille, C. r. **90**, 378.

1881.

215) Sabatier, C. r. **93**, 56; Bl. Soc. chim. [2] **36**, 197.
216) Rammelsberg, Handb. d. kristallogr. Chem. Abt. I, Leipzig 1881.
217) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **23**, 121; C. r. **92**, 17; Bull. Soc. chim. (2) **35**, 362; Thermochimie, II, 284.

1882.

218) Reinitzer, Wien. Monatsh. **3**, 249.

1883.

219) Lehmann, Molekularphysik **1**, 427.
220) Wright, J. chem. Soc. **1883**, 156; Ber. chem. Ges. **16**, 1097.
221) Pickering, J. chem. Soc. **1880**, 807; **1883**, 185.
222) Blaas, Ber. Wien. Akad. **88**, 1. Abt. 1123.
223) Hautefeuille, Margottet, C. r. **96**, 849 u. 1142.
224) Lemoine, C. r. **97**, 1208.
225) Bastick, Pharm. J. Trans. **13**, 639.

1884.

226) Grabfield, Amer. chem. J. **5**, 240.
227) Page, Lieb. Ann. **225**, 196.
228) Blümcke, Wied. Ann. **23**, 161; Ber. chem. Ges. **17**, Ref. 555.
229) Oudemans, Rec. Trav. chim. **3**, 331.
229a) Grimaux, C. r. **98**, 105; Bull. Soc. chim. **41**, 157.

1885.

230) Quincke, Wied. Ann. **24**, 347.
231) Scheufelen, Lieb. Ann. **231**, 152.
232) L. Meyer, Lieb. Ann. **231**, 195.
233) O. Lehmann, Z. Kryst. **10**, 336.
234) Öberg, Öfvers. Akad. Stockholm **1885**, Nr. 8, 43.
235) Giles, Chem. News **51**, 213; vgl. auch Divers, Shimidsu, Chem. News **51**, 193.
236) de Schulten, C. r. **100**, 1522.
237) Cesàro, Ann. Soc. geol. Belgique **13**, 14.
237a) Kubierschky, J. prakt. Ch. [2] **31**, 93.

1886.

238) Wagner, Ber. chem. Ges. **19**, 896.
239) Foussereau, C. r. **103**, 42, Ann. Chim. Phys. **11**, 383 (1887).
240) Athanasesco, C. r. **103**, 271.
241) Schwarzenbach, Kritschewsky, Z. anal. Ch. **25**, 431.
241a) Doelter, Zs. Kryst. **11**, 35.

1887.

242) Christensen, J. prakt. Ch. [2] **35**, 161.
243) Engel, C. r. **104**, 1708.
244) Fitzpatrick, Phil. Mag. [5] **24**, 377.
245) Sabatier, C. r. **104**, 1849.
246) Le Chatelier, Bl. Soc. chim. **47**, 303.
247) Gorgeu, Bl. Soc. Min. **10**, 50, 174; C. r. **104**, 1174; Bull. Soc. chim. (2) **47**. 753; Z. Kryst. **14**, 608 (1888).
248) Joly, Proc. Roy. Soc. **41**, 250.
249) Lachaud, Lepierre, C. r. **114**, 915 (1892).
250) Raschig, Lieb. Ann. **241**, 190.
251) Wiedemann, Wied. Ann. **32**, 452, wo die älteren Arbeiten zusammengestellt sind.
251a) Le Chatelier, Z. phys. Chem. **1**, 396.
251b) Quantin, C. r. **104**, 223.

1888.

252) Friedel, Crafts, C. r. **107**, 301.
253) Grünewald, V. Meyer, Ber. chem. Ges. **21**, 687.
254) H. Biltz, Ber. chem. Ges. **21**, 2766.
255) Quincke, Wied. Ann. **34**, 401.
256) Gerlach, Z. anal. Ch. **27**, 271; **28**, 466 (1889).
257) Neumann, Lieb. Ann. **244**, 329 (1888); Ber. chem. Ges. **18**, 2890 (1885).
258) Rousseau, C. r. **106**, 1530; **107**, 340.
259) Van Bemmelen, Rec. Trav. chim. **7**, 37, 69, 75, 87, 106, 114.
260) Bäckström, Öfvers. Akad. Stockholm, **1888**, 533; Z. Kryst. **17**, 424.
261) Rousseau, Bernheim, C. r. **106**, 1530.
262) Frenzel, Tscherm. min. Mitt. **9**, 398.
263) Hautefeuille, Margottet, C. r. **106**, 135.
264) Hautefeuille, Perrey, C. r. **107**, 1150.
264a) Soret, Arch. sci. phys. **20**, 517.
264b) Klüss, Lieb. Ann. **246**, 199.

1889.

265) Petersen, Z. phys. Ch. **4**, 384.
266) Engel, Ann. Chim. Phys. [6] **17**, 371.
267) Joly, Z. Kryst. **15**, 523.
268) Linck, Z. Kryst. **15**, 11.
269) Johnsson, Ber. chem. Ges. **22**, 976.
270) Krüss, Moraht, Ber. chem. Ges. **22**, 2061 (1889); Lieb. Ann. **260**, 193 (1890).
270a) Bruhns, N. Jahrb. Min. **1889** II, 63.
270b) Vogel, Praktische Spektralanalyse, Berlin 1889, S. 252; Formánek, Qualit. Spektralanalyse anorg. Körper, Berlin 1900, S. 88; Kayser, Handbuch d. Spektroskopie, Leipzig 1905, III. Bd., S. 413.
270c) Russell, Orsman, Chem. News **59**, 93; Kayser, Hdb. Spektroskopie III, 413.
270d) Boutzoureano, Ann. Chim. Phys. (6) **18**, 289.
270e) Kimmins, J. chem. Soc. **55**, 148.

1890.

271) Rousseau, C. r. **110**, 1032.
272) Darapsky, N. Jb. Min. **1**, 56.
273) Genth, Sill. Amer. J. Sci. **40**, 201.
274) Kistiakowsky, Z. phys. Ch. **6**, 97.
275) Borsbach, Ber. chem. Ges. **23**, 433.

1891.

276) Sudborough, J. chem. Soc. **59**, 655.
277) Rousseau, C. r. **113**, 643.
278) Friedel, Bl. Soc. Min. **14**, 9.
279) Sella, Nachr. Gött. Ges. **1891**, 311.
280) Krenner, Akad. Ertesitö, Budapest **2**, 96 (1891); Földt. Közl. **37**, 204 (1907).
281) Magnanini, Z. phys. Ch. **8**, 1; Gazz. chim. ital. **21**, II, 61; Rend. Accad. dei Lincei **7**, 104.
281a) Riban, Bull. Soc. chim. [3] **6**, 916 u. **7**, 199.

1892.

282) Poulenc, C. r. **115**, 941.
283) Speransky, J. Russ. phys. chem. Ges. **24**, 304.
284) Roozeboom, Z. phys. Ch. **10**, 477.
285) Rothe, Mitt. Kgl. techn. Versuchsanst. **10**, 132.
286) Retgers, Z. phys. Ch. **9**, 312, 383; **10**, 550 (1892); **12**, 583 (1893).
287) Roozeboom, Z. phys. Ch. **10**, 145.
288) Lenormand, C. r. **116**, 820.
289) Van Bemmelen, Klobbie, J. prakt. Ch. [2] **46**, 497.
290) Lachaud, Lepierre, C. r. **114**, 915; **115**, 115.
291) A. und P. Buisine, C. r. **115**, 51.
292) Thugutt, Z. anorg. Ch. **2**, 145.
293) Lachowicz, Monatsh. **13**, 357.
293a) Krüss, Moraht, Z. anorg. Chem. **1**, 399.
293b) Lapique, Bull. Soc. chim. (3) **7**, 113.
293c) Mylius, Förster, Ber. chem. Ges. **25**, 675.
293d) Vernon, Chem. News. **66**, 177, 191, 202, 214; **67** (1893) 66.

1893.

294) Helmolt, Z. anorg. Ch. **3**, 115.
295) Lemoine, Ann. Chim. Phys. [6] **30**, 289, 374; C. r. **116**, 880, 981; Z. phys. Ch. **12**, 529; **13**, 379.
296) Cattaneo, Rend. Accad. Lincei [5] **2**, (2) 112.
297) Schroeder van der Kolk, Z. phys. Ch. **11**, 167.
298) Schreinemakers, Z. phys. Ch. **11**, 76; Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte III, 1.
299) Rousseau, C. r. **116**, 188.
300) Emmens, J. anal. appl. Chem. **6**, 583; Z. anorg. Ch. **4**, 317; Brown, J. anal. appl. Chem. **7**, 26; Z. anorg. Chem. **4**, 394.
301) Dammer, Handb. anorg. Ch. **3**, 323.
302) Seubert, Elten, Z. anorg. Ch. **4**, 86.
303) Kehrmann, Pickersgill, Z. anorg. Ch. **4**, 133.
304) Christensen, Z. anorg. Ch. **4**, 227.
305) Lea, Z. anorg. Ch. **3**, 180.
305a) Kosmann, Glückauf **1893**, 757; J. Min. **1895**, I, 69.

1894.

306) P. Th. Muller, C. r. **118**, 644.
307) Roozeboom, Schreinemakers, Z. phys. Ch. **15**, 588.
308) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 78.
309) Sabatier, Bl. Soc. chim. [3] **11**, 546, 853.
310) P. T. Walden, Z. anorg. Ch. **7**, 331.
311) Bäckström, Öfvers. Akad. Stockholm **51**, 545 (1894); Z. Kryst. **26**, 93 (1896).
312) Erdmann, Z. Naturw. **1894**, 113.
313) Arzruni, Schütz, Z. Kryst. **23**, 529.
314) Kahlenberg, J. Amer. chem. Soc. **16**, 314.
315) Seubert und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **5**, 334, 339, 411 (1894); **7**, 137, 393 (1894); **9**, 212 (1895).
315a) Oettel, Z. Elektroch. **1**, 91.
316) Arctowski, Z. anorg. Ch. **6**, 379.
316a) Sella, Z. Kryst. **22**, 180.

1895.

317) Antony, Giglio, Gazz. chim. it. **25**, II, 1.
318) Pelikan, Tschermaks Mitt. **14**, 1.
319) Le Chatelier, C. r. **120**, 623; Bull. Soc. chim. (3) **13**, 648.
320) Moissan, Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 136.
321) Curie, Ann. Chim. Phys. [7] **5**, 289.
322) A. S. Miller, Amer. chem. J. **17**, 570.
323) Noyes, Z. phys. Ch. **16**, 546.
324) Lemoine, C. r. **120**, 441; Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 448.
324a) Traube, Z. anorg. Ch. **8**, 35.
324b) Ewan, Proc. Roy. Soc. **56**. 286 (1894); **57**, 117 1895).

1896.

325) Moyer, J. Amer. chem. Soc. **18**, 1029.
326) Townsend, Proc. Roy. Soc. **60**, 186.
327) Goodwin, Z. phys. Ch. **21**, 1.
327a) P. Weiß, Thesis, Paris, — Eclairage elect. **7**, 487; **8**, 56; — C. r. **122**, 1405; Int. Crit. Tabl. VI, 412.
328) Abt, Sitzungsber. Siebenbürg. Museums-Ver. Naturw. Abt. **1896**, 42; Wied. Ann. **57**, 135; **66** (1898) 116.
329) Wülfing, Tscherm. min. Mitt. **15**, 71.
330) Bucca, Z. Kryst. **25**, 398.
331) Antony, Gigli, Gazz. chim. it. **26**, I, 293, 310.
332) Le Blanc, Rohland, Z. phys. Ch. **19**, 278.
333) Rosenheim, Cohn, Z. anorg. Ch. **11**, 214, 240.
334) Küster, Z. anorg. Ch. **11**, 165.

1897.

335) Berthelot, Thermochimie, Bd. 2.
336) A. Werner, Schmujlow, Z. anorg. Ch. **15**, 18.
337) Thomas, C. r. **120**, 447; **121**, 128 (1895); **124**, 366 (1897).
338) Talbot, Amer. chem. J. **19**, 52.
339) Kanitz, Z. phys. Ch. **22**, 337.
340) Spring, Bl. Acad. Roy. Belg. [3] **34**, 255; Rec. Trav. chim. [2] **16**, 237.
341) Dufau, Ann. Chim. Phys. [7] **12**, 272.
342) Beijerink, N. Jb. Min. Beil. Bd. **11**, 437.
343) K. A. Hofmann, Z. anorg. Ch. **14**, 282.
344) H. C. Jones, Mackay, Amer. chem. J. **19**, 53.
345) Roszkowski, Z. anorg. Ch. **14**, 1.
346) Pincussohn, Z. anorg. Ch. **14**, 386.
346a) Abt, Wied. Ann. **62**, 474.

1898.

347) Peters, Z. phys. Ch. **26**, 195, 219.
348) Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698.
349) Thomas, C. r. **126**, 1229; Bl. Soc. chim. [3] **19**, 459.
350) E. C. J. Mohr, Z. phys. Ch. **27**, 193.
351) Bolschakoff, J. russ. phys. chem. Ges. **30**, 389.
352) Spring, Rec. Trav. chim. **17**, 222.
353) Bodländer, Z. phys. Ch. **27**, 55.
354) Haber, Grundriß der techn. Elektrochemie, München-Leipzig 1898, S. 504.
355) Howe, O' Neal, J. Amer. Soc. **20**, 759.
356) Grützner, Arch. Pharm. **235**, 693.
357) Antony, Mondolfo, Gazz. chim. ital. **28**, II, 142.
357a) H. Goldschmidt, Lieb. Ann. **301**, 19; Z. Elch. **4**, 194; **6** (1900) 53; D. R. P. 96317.
357b) Groth, Tabell. Übers. d. Mineralien **1898**, 29.
357c) Curtius, Rissom, J. pr. Chem. (2) **58**, 298.

1899.

358) Gooch, Havens, Sill. Amer. J. Sci. [4] 7, 370; Z. anorg. Ch. **21**, 21.
359) Jaeger, Meyer, Ber. Wien. Akad. **106**, 594, 623 (1897); **107**, 5 (1898); Wied. Ann. **67**, 424, 707 (1899).
360) Kahlenberg, Lincoln, J. phys. Chem. **3**, 12; Lincoln, J. phys. Chem. **3**, 457.
361) Van Bemmelen, a) Z. anorg. Ch. **20**, 185; b) ebenda **22**, 313.
362) Knett, Thonind.-Ztg. **20**, 495 (1896); N. Jb. Min. **1899**, I, 207.
363) Abt, Z. Kryst. **30**, 184.
364) Bornträger, Z. anal. Ch. **35**, 170 (1896); **38**, 774 (1899).
365) Nernst, Z. Elektroch. **6**, 41 (1899); Nernst, Reynolds, Gött. Nachrichten **1900**, 328.
366) Metzke, Z. anorg. Ch. **19**, 457.
367) Herz, Z. anorg. Ch. **20**, 16.
368) Rosenheim, Platsch, Z. anorg. Ch. **21**, 1.
368a) Walden, Ber. chem. Ges. **32**, 2864.
368b) Urbain, Débierne, C. r. **129**, 302.

1900.

369) Weinland, Köppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266.
370) Liebknecht, Wills, Ann. Phys. [4] **1**, 178.
371) L. Bruner, Z. phys. Ch. **32**, 133.
372) Carrara, Vespignani, Gazz. chim. ital. **30**, II, 35 (1900); Z. phys. Ch. **36**, 103, (1901).
373) Goodwin, Grover, Phys. Rev. **11**, 193.
374) Van Heteren, Z. anorg. Ch. **22**, 278.
375) Van Bemmelen, Z. anorg. Ch. **23**, 321.
376) Schroeder, Stadelmann, D. R. P. 113706.
377) Fonzès-Diacon, C. r. **130**, 1710; Bl. Soc. chim. [3] **23**, 811.
378) Scharizer, Z. Kryst. **30**, 209 (1898); **32**, 338 (1900).
379) Van Bemmelen, Klobbie, Z. anorg. Ch. **22**, 343.
379a) Curtius, Darapsky, Journ, prakt. Chem. (2) **61**, 410.
380) Ridenour, Amer. J. Pharm. **72**, 125.
381) Wyrouboff, Bl. Soc. Min. **23**, 65.
381a) Walden, Z. anorg. Chem. **25**, 209.
381b) Stelle, Z. Ver. Zuckerind. **50**, 340.
381c) Baudran, Ann. Chim. Phys. [7] **19**, 560.
381d) Meurer, D. R. P. 110681 u. 114392.

1901.

382) Koenigsberger, Ann. Phys. [4] **6**, 506.
382a) Mosler, Ann. Phys. (4) **6**, 90.
383) Nicolardot, C. r. **133**, 686.
384) Moore, Phys. Rev. **12**, 151; **13**, 246; Z. phys. Ch. **40**, 111; **41**, 380 (1902).
385) Schär, Arch. Pharm. **239**, 257, 340.
386) Stellmann, Dissert. Berlin.
387) Ruff, Ber. chem. Ges. **34**, 3417.
388) Lacroix, Les minéraux de France **3**, 361.
389) Stock, Massaciu, Ber. chem. Ges. **34**, 467.
389a) Locke, Amer. chem. J. **26**, 166; Z. anorg. Ch. **33**, 69 (1903).
389b) Schär, Arch. Pharm. **239**, 257 u. 340.
390) Haber, Kaufmann, Z. Elektroch. **7**, 733.
391) Warth, Chem. N. **84**, 305.
392) Haber, Z. Elektroch. **7**, 215, 724.
393) Morgan, Smith, J. Amer. chem. Soc. **23**, 107.
394) Rosenheim, Cohn, Z. anorg. Ch. **27**, 280.
395) Schükarew, Z. phys. Ch. **38**, 353.
395a) Hollmann, Z. phys. Ch. **37**, 193.
395b) Rieger, Z. Elektroch. **7**, 863.
395c) Hantzsch, Vagt, Z. phys. Chem. **38**, 732.
395d) Schulz, Diss. Gießen; nach Walden: Elektrochem. nichtwässeriger Lösungen, S. 485.
395e) Lottermoser, Über anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, S. 7.
395f) Wülffing, D. R. P. 121744.
395g) Oddo, Gazz. chim. it. **31**, II, 144.

1902.

396) Jones, Lindsay, Amer. chem. J. **28**, 329.
397) Kahlenberg, Schlundt, J. phys. Chem. **6**, 447.
398) Dudley, Amer. chem. J. **28**, 59.
399) Brun, Arch. phys. nat. [4] **13**, 352.
400) Doelter, C. Min. **1902**.
401) Rinne, C. Min. **1902**, 294.
402) Beckenkamp, Z. Kryst. **36**, 102; **42** (1906), 512; **45** (1908), 259; **48**, (1911) 473.
403) Zalinski, C. Min. **1902**, 647.
404) Scharizer, Z. Kryst. **35**, 345.
405) Recoura, C. r. **135**, 163; Bl. Soc. chim. [3] **27**, 1155.
406) Fredenhagen, Z. anorg. Ch. **29**, 406.
407) Gintl, Z. angew. Ch. **15**, 398, 424.
407a) Walden, Z. anorg. Ch. **29**, 371.
407b) Wells, Wallbridge, Amer. chem. J. **28**, 245.
407c) Ditte, C. r. **134**, 800.
407d) Locke, Amer. chem. J. **27**, 455.

1903.

408) Beckmann, Z. phys. Ch. **46**, 853.
409) Boeseken, Rec. Trav. chim. **22**, 315.
410) Kahlenberg, Ruhoff, J. phys. Chem. **7**, 254; Kahlenberg, Z. phys. Ch. **46**, 64.
411) Weinland, Feige, Ber. chem. Ges. **36**, 244.
412) Abegg, Z. Elektroch. **9**, 569.
413) Doelter, Tscherm. min. Mitt. **22**, 297.
413a) Recoura, C. r. **137**, 118, 189.
414) Scharizer, Z. Kryst. **37**, 529.
415) Pissarjewsky, J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 1204 (1903); Z. anorg. Ch. **58**, 399 (1908).
415a) Heydweiller, Ann. Phys. (4) **12**, 615.
415b) Donau: Wien. Akad. Ber. **112**, IIb, 1007; Monatsh. **25** (1904), 181.

1904.

416) Naumann, Ber. chem. Ges. **37**, 4328.
417) Goldschmidt, Larsen, Z. phys. Ch. **48**, 424.
418) Abegg, Labendzinski, Z. Elektroch. **10**, 77.
419) Hinrichsen, Sachsel, Z. phys. Ch. **50**, 81.
419a) Jones, Getman, Z. phys. Chem. **49**, 427; Publ. Carneg. Inst. Nr. 60 (1907).
419b) Dennis, Browne, Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 603; Z. anorg. Chem. **40**, 100.
420) E. C. J. Mohr, Z. phys. Ch. **27**, 193.
421) Ruff, Einbeck, Ber. chem. Ges. **37**, 4513.
422) Küster, Z. anorg. Ch. **42**, 453.
423) Ver. chem. Fabriken, Mannheim, D. R. P. 154084.
424) Milbauer, Z. anorg. Ch. **42**, 433.
425) Skrabal, Z. anorg. Ch. **38**, 319.
426) Berger, C. r. **138**, 1500.
427) Cameron, Hurst, J. Amer. chem. Soc. **26**, 885.
428) Moser, Z. anal. Ch. **43**, 614.
429) W. Biltz, Behre, Ber. chem. Ges. **37**, 3138; vgl. W. Biltz, J. Chim. Phys. **7**, 570 (1909); Koll. Z. **26**, 179 (1920).
430) Rosenheim, Müller, Z. anorg. Ch. **39**, 175.
431) Tarugi, Gazz. chim. ital. **34**, II, 326.
432) Lecrenier, Bl. Soc. chim. Belg. **18**, 395.
432a) Pearce, Couchet, C. r. **138**, 361.
432b) Bavink, N. Jb. Min. Beilagebd. **19**, 425.
432c) Guertler, Z. anorg. Ch. **40**. 241.
433) Nernst, Z. phys. Ch. **47**, 52.
433a) Muthmann, Weiss, Aichel, Lieb. Ann. **337**, 370.

1905.

433b) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Leipzig 1905, III. Bd., S. 413.
434) Deussen, Z. anorg. Ch. **44**, 408.
435) Meslin, C. r. **140**, 782; Ann. Chim. Phys. [8] **7**, 145 (1906).
436) Weinland, Schmid, Z. anorg. Ch. **44**, 37.
437) Nicolardot, C. r. **140**, 310, 857; Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 334; Bl. Soc. chim. [3] **33**, 186.
438) Giolitti, Gazz. chim. ital. **35**, II, 181.
439) Gedel, J. Gasbel. **48**, 400, 428.
440) Koenigsberger, Reichenheim, Cbl. Min. **1905**, 459; N. Jb. Min. **1906**, II, 20; Physikal. Z. **7**, 570 (1906).
441) Faktor, Pharm. Post **38**, 527, 539.
442) Recoura, C. r. **141**, 108.
443) Recoura, C. r. **140**, 1634, 1685.
444) Scharizer, Z. Kryst. **41**, 209.
445) Duncan, Pharm. J. [4] **20**, 71.
446) Hauser, Ber. chem. Ges. **38**, 2707.
447) Luther, Krsnjavi, Z. anorg. Ch. **46**, 170.
448) Benrath, J. prakt. Ch. [2] **72**, 228.
449) Schäfer, Abegg, Z. anorg. Ch. **45**, 293.
450) Hopfgartner, Monatsh. **26**, 469.
450a) Schroeder, Z. anorg. Ch. **44**, 29.
450b) v. Lang, Wien. Akad. Ber. **111** [IIa], 1161; Z. Kryst. **40**, 619.
450c) Karaoglanoff, Z. Elektroch. **11**, 489.

1906.

451) Timmermans, Bl. Soc. chim. Belg. **20**, 16.
452) Walden, Z. phys. Ch. **54**, 128.
453) Giolitti, Gazz. chim. ital. **36**, II, 157, 433.
454) Baxter, Hubbard, J. Amer. chem. Soc. **28**, 1508.
455) Gautier, C. r. **143**, 7.
456) Hundeshagen, Chem. Ztg. **30**, 4.
457) Konschegg, Malfatti, Z. anal. Ch. **45**, 747.
458) Roncagliolo, Gazz. chim. ital. **35**, II, 553.
459) Vesterberg, Ber. chem. Ges. **39**, 2270.
460) Komar, Chem. Ztg. **30**, 15.
461) Christensen, Kgl. Danske Vidsk. Selsk. Förh. **1906**, Nr. 4, 173.
462) Naumann, Rücker, J. prakt. Ch. [2] **74**, 249.
463) Zambonini, Atti R. Ac. Sc. Fis. e Nat. Napoli [2] **13**, Nr. 8.
464) Jordis, Z. angew. Ch. **19**, 1697 (1906); J. prakt. Ch. [2] **76**, 273 (1907); Jordis, Hennis, J. prakt. Ch. [2] **77**, 238 (1908); Jordis, Lincke, J. prakt. Ch. [2] **81**, 289 (1910); Ulffers, J. prakt. Ch. [2] **76**, 143 (1907).
465) Maitland, Z. Elektroch. **12**, 263.
465a) Karaoglanoff, Z. Elektroch. **12**, 5.

1907.

466) Deussen, Kessler, Wien. Monatsh. **28**, 163.
467) Jones, Publ. of Carnegie-Inst. Washington **1907**.
468) Bjerrum, Z. phys. Ch. **59**, 349.
469) Cameron, Robinson, J. phys. Chem. **11**, 690.
470) v. Weimarn, Koll. Z. **2**, 76.
471) Hauser, Ber. chem. Ges. **40**, 1958.
472) Wülfing, D. R. P. 121 744 und 183 118.
473) Monroe, Amer. J. Sci. (Sill.) **24**, 485.
474) Försterling, N. Jb. Min. Beil.-Bd. **15**, 359.
475) Stokes, J. Amer. chem. Soc. **29**, 304.
476) Recoura, C. r. **144**, 1427; Ann. Chim. Phys. [8] **11**, 263.
477) Cameron, Robinson, J. phys. Chem. **11**, 641.
478) Scharizer, Z. Kryst. **43**, 113.
479) Maxwell, Chem. N. **116**, 247.
480) Cohen, J. Amer. chem. Soc. **29**, 714.
481) Cameron, Bell, J. phys. Chem. **11**, 363.
482) K. A. Hofmann, Bugge, Ber. chem. Ges. **40**, 3764.
483) Jodlbauer, Z. phys. Ch. **59**, 513.
484) Bongiovanni, Gazz. chim. it. **37**, I, 472 (1907); **38**, II, 5 u. 299 (1908); Boll. Chim. Farm. **48**, 483 (1909); vgl. auch Brioni, Gazz. chim. it. **38**, II, 638 (1908).
485) Scholtz, Ber. pharm. Ges. **18**, 44, 308.
486) Jones, Getman, Bassett, Mc Master, Uhler, Publ. Carn. Inst. Washington Nr. 60; Tables annuelles Internationales IV, 256.
486a) Stokes, Cain, J. Amer. chem. Soc. **29**, 412 u. 445.

1908.

487) E. Müller, Z. Elektroch. **14**, 76.
488) Jones, Jacobson, Amer. chem. J. **40**, 355; Publ. Carnegie Inst. **170** (1912), 61.
489) Malfitano, Michel, C. r. **145**, 185, 1275; **146**, 338 (1907); Michel, C. r. **147**, 1052, 1288 (1908).
490) Jufereff, Z. anorg. Ch. **59**, 82.
491) A. Müller, Z. anorg. Ch. **57**, 311.
492) Berndt, Ann. Phys. [4] **27**, 712; Phys. Z. **9**, 750; Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**, 662.
493) Rona, L. Michaelis, Bioch. Z. **7**, 329.
494) Fireman, D. R. P. 182 221 (1907), 189 944 (1908).
495) L. Wöhler, Condrea, Z. angew. Ch. **21**, 481.
496) Wüst, Metall. **5**, 9.
497) P. T. Walden, J. Amer. chem. Soc. **30**, 1350.
498) Keppeler, Z. angew. Ch. **21**, 532, 577.
499) L. Wöhler, Plüddemann, P. Wöhler, Ber. chem. Ges. **41**, 703; Z. phys. Ch. **62**, 641.

500) Keppeler, D'Ans, Z. phys. Ch. **62**, 89.
501) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 157112 u. 193367.
502) P. Weiss, Beck, Arch. phys. nat. [4] **25**, 529; J. Phys. [4] **7**, 18.
503) Malfatti, Z. anal. Ch. **47**, 133.
504) Weinland, Storz, Z. anorg. Ch. **56**, 429.
505) Groth, Chem. Kryst. **2**, 472.
506) Jannasch, Jilke, J. prakt. Ch. [2] **78**, 21.
507) Pascal, C. r. **146**, 231; **147**, 56 (1908); Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 359 (1909).
508) Scholz, Wien. Monatsh. **29**, 439.
509) Rosenthaler, Siebeck, Arch. Pharm. **246**, 51.
510) Ebler, Schott, J. prakt. Ch. [2] **78**, 331.
511) Dover, Dissert. Breslau 1908.
512) E. Müller, Z. Elektroch. **14**, 76.
512a) H. Goldschmidt, Z. Elektroch. **14**, 588.
512b) Weinland, Ber. chem. Ges. **41**, 3236.
512c) Baur, Z. phys. Chem. **63**, 683.

1909.

513) Ephraim, Barteczko, Z. anorg. Ch. **61**, 239.
514) Kato, Mem. Coll. Eng. Tokyo **1**, 352.
515) Beckmann, Z. anorg. Ch. **63**, 63.
516) Cornu, Z. prakt. Geol. **17**, 81, 143.
517) Wilkie, J. Soc. chem. Ind. **28**, 636.
518) Herschfinkel, C. r. **149**, 275.
518a) Jones, Anderson, Amer. chem. J. **41**, 163; Carnegie Inst. Publ. Nr. 110.
519) Rohland, Z. anorg. Ch. **65**, 108.
520) Carulla, Metall. **6**, 693.
521) Hilpert, Ber. chem. Ges. **42**, 2248; Ber. Dtsch. Phys. Ges. **7**, 293.
522) Tschirwinsky, Bl. Univ. Kiew **1903—6**, 1; Z. Kryst. **46**, 293 (1909).
523) W. Biltz, Z. phys. Ch. **67**, 571.
524) Zerr, Rübencamp, Handb. d. Farbenfabrikation **1909**, S. 119.
525) Hilpert, Ber. chem. Ges. **42**, 4575.
526) Kohlmeyer, Metall. **6**, 323.
527) Hilpert, Kohlmeyer, Ber. chem. Ges. **42**, 4581.
528) J. Weiss, Koenigsberger, Phys. Z. **10**, 956.
529) Hilpert, Ber. chem. Ges. **42**, 4893.
530) H. O. Hofmann, Mostowitsch, Bl. Amer. Inst. Min. Eng. **1909**, 51; Sprechsaal **42**, 219.
531) Rohland, Tonindustrie-Ztg. **33**, 37; Stahl und Eisen **1909**, 11; Z. anal. Ch. **48**, 629.
532) Wologdine, C. r. **148**, 776.
533) Quittner, Ann. Phys. [4] **30**, 289 — Arch. sc. phys. nat. (4) **26** (1908), 469.
534) W. Michaelis, Z. Chem. Ind. Koll. **5**, 9.
535) Borck, Ber. chem. Ges. **42**, 4283.
536) Mostowitsch, Metall. **6**, 450.
537) Lindt, Metall. **6**, 754.
538) Malfatti, Z. anal. Ch. **48**, 352.
539) Wells, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1027.
540) Scharitzer, Z. Kryst. **46**, 427.
540a) Foote, Martin, Amer. chem. J. **41**, 451.
541) Cameron, Robinson, J. phys. Chem. **13**, 251.
542) Feist, Arch. Pharm. **247**, 439.
543) Belloni, Arch. Pharm. **247**, 123.
544) Weinland, Gussmann, Ber. chem. Ges. **42**, 3881.
545) Cameron, Robinson, J. phys. Chem. **13**, 157.
546) Benrath, J. prakt. Ch. [2] **80**, 283.
547) Scholtz, Arch. Pharm. **247**, 534.
547a) Askenasy, D. R. P. 212795.

1910.

548) Byk, Jaffe, Z. phys. Ch. **68**, 323.
549) J. Hoffmann, Z. angew. Ch. **21**, 2545 (1908); Z. anorg. Ch. **66**, 361 (1910).
550) H. W. Fischer, Habilitationsschrift, Breslau 1908; Z. anorg. Ch. **66**, 37 (1910).
551) Doelter, Koll. Z. **7**, 19; Tscherm. min. petr. Mitt. [2] **28**, 557.
552) Malfitano, Z. phys. Ch. **68**, 232.

553) Lottermoser, Van Bemmelen-Festschr. **1910**, 152.
554) Stremme, Z. prakt. Geol. **18**, 18.
555) Domek, Ber. Wien. Akad. Abt. IIa, **119**/$_1$, 437.
556) Loria, Zakrzewski, Anz. Krakauer Akad. **1910**, 284.
557) P. Weiss, Kamerlingh Onnes, C. r. **150**, 686; Akad. Amsterdam Versl. **18**, 768; Arch. sci. phys. nat. [4] **30**, 341, 449.
558) Koenigsberger, Schilling, Ann. Phys. (4) **32**, 179.
559) Doelter, Ber. Wien. Akad. **118**, Abt. 1; Z. anorg. Ch. **67**, 395.
559a) Röhler, Z. Elektroch. **16**, 422.
559b) Grossmann, Loeb, Z. phys. Ch. **72**, 107.
559c) Winther, Z. wiss. Photogr. **8**, 235.
560) Hilpert, D. R. P. 226 347, 227 787, 227 788.
561) Kohlmeyer, Metall. 7, 289.
562) Jordis, Schweizer, Z. angew. Ch. **23**, 577.
563) Bodenstein, Suzuki, Z. Elektroch. **16**, 912.
564) Friedrich, Blickle, Metall. 7, 323.
565) Finke, Ann. Phys. [4] **31**, 149.
566) Manchot, Lieb. Ann. **372**, 179.
567) Reychler, J. Chim. Phys. 7, 362 (1909); **8**, 10 (1910).
568) Curtman, J. Amer. chem. Soc. **32**, 626.
569) Tower, J. Amer. chem. Soc. **32**, 953.
570) Weinland, Gussmann, Z. anorg. Ch. **66**, 157.
571) Weinland, Gussmann, Z. anorg. Ch. **67**, 250.
572) Schaper, Z. phys. Ch. **72**, 308.
573) Barbieri, Pampanini, Atti Accad. Lincei [5] **19**, 591.
574) Benrath, Z. phys. Ch. **74**, 115 (1910); Lieb. Ann. **382**, 222 (1911).
574a) Weinland, Gussmann, Ber. chem. Ges. **43**, 2144.
574b) Parsons, Evans, J. Amer. chem. Soc. **32**, 1378.
574c) Chemikerkomm. d. Ver. D. Eisenhüttenleute, Stahl u. Eisen **30**, 412.
574d) Droz, Arch. sc. phys. nat. (4) **29**. 204.
574e) Weiß, Arch. sc. phys. nat. (4) **29**, 175; Tab. Ann. **1910**, 243.
574f) Camboulives, C. r. **150**, 177.

1911.

575) Feytis, C. r. **152**, 708.
576) Herrmann, Z. anorg. Ch. **71**, 257.
577) Schmidt, Ann. Phys. [4] **35**, 401.
578) v. Weimarn, Z. Chem. Ind. Koll. **9**, 25.
579) R. J. Meyer, Z. Elektroch. **17**, 633.
580) Hosford, Jones, Amer. chem. J. **46**, 240.
581) Mylius, Hüttner, Ber. chem. Ges. **44**, 1315.
582) Lockemann, Paucke, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 273.
583) Koenigsberger, J. Weiss, Ann. Phys. [4] **35**, 1.
584) Ruff, Goecke, Z. angew. Ch. **24**, 1459.
585) Hilpert, Beyer, Ber. chem. Ges. **44**, 1608.
586) Jermilow, J. Russ. Metall. Ges. **1911**, 357.
587) P. Weiss, Foëx, Arch. sc. phys. nat. [4] **31**, 89; J. de Phys. [5] **1**, 965.
588) Löwy, Ann. Phys. [4] **36**, 125.
589) Kothny, Metall. **8**, 389.
590) Recoura, C. r. **153**, 1223; Bl. Soc. chim. [4] **11**, 370 (1912).
591) Romijn, Chem. Z. **35**, 1300; Pharm. Weekbl. **48**, 996.
592) P. Weiss, C. r. **152**, 79, 367, 688.
593) Colin, Sénéchal, C. r. **152**, 1586.
594) Bongiovanni, Boll. Chim. Farm. **50**, 694.
595) Calzolari, Boll. Chim. Farm. **50**, 763.
595a) Benrath, Lieb. Ann. 382, 222; J. prakt. Ch. [2] **86**, 336 (1912).
595b) de Schulten, C. r. **152**, 1261.
595c) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 7, 656.
595d) Turrentine, J. Amer. chem. Soc. **33**, 820.
595e) Chauvenet, C. r. **152**, 89.

1912.

596) Recoura, C. r. **154**, 655.
597) Mulert, Z. anorg. Ch. 75, 198.
598) Scarpa, Rend. Linc. [5] **21**, II, 719.

599) Oxley, Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**, 65.
600) Jones und Mitarbeiter, Publ. Carnegie Inst. Washington Nr. **170**, 191.
601) Gillet, Bl. Soc. Chim. Belg. **26**, 236.
602) Scarpa, Atti R. Accad. Lincei Roma [5] **21**, II, 719.
603) Jordis, Z. Elektroch. **18**, 553.
604) Costăchescu, Spacu, Ann. Scient. Univ. Jassy **7**, 132.
605) Beckmann, Z. anorg. Ch. **77**, 275.
606) Wölbling, Glückauf **1909**, 1; Stahl und Eisen **1911**, 1273; Z. prakt. Geol. **20**, 131 (1912).
607) L. Wöhler, Wehrung, Koll.-Z. **11**, 241.
608) Russell, Phys. Z. **13**, 59.
609) Hempel, Schubert, Z. Elektroch. **18**, 729.
610) Jovitschitsch, Monatsh. **33**, 9.
611) Ruff, Gersten, Ber. chem. Ges. **45**, 63.
612) Loria, Ann. Phys. [4] **38**, 889.
613) P. Martin, Ann. Phys. [4] **39**, 625.
614) Allen, Crenshaw, Johnston, J. Washington Acad. Sci. **1**, 170 (1911); Amer. J. Sci. [4] **33**, 169; Z. anorg. Ch. **76**, 201.
615) Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem., 3. Aufl., S. 627.
616) Weber, Sitzungsber. d. naturf. Ges. Rostock [2] **4**; Ch. Zbl. **1912**, II, 695.
617) H. O. Hofmann, Wanjukow, Bl. Amer. Inst. Mining Eng. **1912**, 889; Z. Kryst. **55**, 111 (1915).
618) Späth, Monatsh. **33**, 245.
619) Schiller, Z. phys. Ch. **80**, 641.
620) Noyes, Brann, J. Amer. chem. Soc. **34**, 1016.
621) Winther, Z. Elektroch. **18**, 138.
622) Weinland, Herz, Ber. chem. Ges. **45**, 2662.
623) Weinland, Binder, Ber. chem. Ges. **45**, 148, 1113 (1912); **46**, 874 (1913); Binder, Z. anal. Ch. **66**, 1 (1925).
623a) Anderson, Proc. Roy. Soc. of Edinburgh **33**, I, 35.
623b) Koenigsberger, Phys. Z. **13**, 281.
623c) K.-Onnes, Oosterhuis, Proc. R. Acad. Amst. **15**, 222: **16** (1914) 917.
623d) Heaps, Phil. Mag. (6) **24**. 813.

1913.

624) Greeff, Ber. chem. Ges. **46**, 2511.
625) Puschin, Baskow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 82; Z. anorg. Ch. **81**, 361.
626) Cabrera, Moles, Arch. sc. phys. nat. [4] **35**, 425; **36**, 502.
627) Richardson, Phil. Mag. [6] **26**, 452.
628) C. L. Wagner, Wien. Monatsh. **34**, 95, 931.
629) Weinland, Ensgraber, Z. anorg. Ch. **84**, 340.
630) Hausknecht, Dissert. Straßburg 1913.
631) Mc. Coy, Viol, Phil. Mag. [6] **25**, 333.
631a) Melczer, Z. Krist. **37**, 580.
631b) Moles, Marquina, Santos, An. esp. Fis. Quim. (2) **1**, 196.
632) Rohland, Z. anorg. Ch. **56**, 46 (1907); **77**, 116 (1912); **80**, 174 (1913).
633) W. Biltz, Z. phys. Ch. **83**, 683.
634) Mixter, Sill. Amer. J. Sci. [4] **36**, 55; Z. anorg. Ch. **83**, 97.
635) Botez, Hertenstein, Phys. Z. **14**, 332.
636) Kohlmeyer, Metall und Erz **10**, 447, 483.
637) Dima, C. r. **156**, 1366; **157**, 590; Bull. Soc. Sc. Cluj **1**, 321 (1922).
638) Meneghini, Gazz. chim. it. **43**, I, 81.
639) Th. Goldschmidt, A. G., D. R. P. 266109.
640) Ruff, Gersten, Ber. chem. Ges. **46**, 394.
641) Takagi, Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **2**, 117.
641a) Galecki, Bull. Acad. Sciences de Cracovie **1913**, 573.
642) L. Wöhler, Grünzweig, Ber. chem. Ges. **46**, 1587; Grünzweig, Dissert., Darmstadt 1913.
643) Wirth, Z. anorg. Ch. **79**, 360.
644) Scharizer, Z. Kryst. **52**, 372.
645) Tutton, Proc. Roy. Akad. **88**, 361.
646) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 133.

647) Hewitt, Mann, J. chem. Soc. **103**, 224.
648) Vorländer, Ber. chem. Ges. **46**, 181.
649) Surgunow, Bl. Acad. St. Pétersbourg [6] **1913**, 407.
650) Grinakowsky, J. Russ. phys. chem. Ges. **45**, 1210.
651) Lockemann, Lucius, Z. phys. Ch. **83**, 735.
652) Mecklenburg, Z. phys. Ch. **83**, 609 (1913); Mitt. Materialprüf.-Amt Groß-Lichterfelde **37**, 110 (1919).
653) Weinland, Reihlen, Ber. chem. Ges. **46**, 3144.
654) Hampshire, Pratt, Pharm. J. [4] **37**, 138.
655) Weinland, Reihlen, Z. anorg. Ch. **82**, 426.
656) Hagen, Koll.-Z. **13**, 4.
657) Philip, Bramley, J. chem. Soc. **103**, 795.
658) Liesegang, J. prakt. Ch. [2] **88**, 358.
659) Recoura, C. r. **156**, 1618.
660) Ephraim, Z. phys. Ch. **83**, 199.
661) Barbieri, Atti Accad. Lincei Roma [5] **22**, I, 867.
661a) Pickering, J. chem. Soc. London **103**, 1358; vgl. auch J. chem. Soc. London **109**, 235 (1916).
662) Mc. Kenzie, Amer. chem. J. **50**, 308.
663) Weinland, Herz, Lieb. Ann. **400**, 219.
664) Calcagni, Atti Accad. Lincei Roma [5] **22**, II, 157.
664a) Weinland, Beck, Z. anorg. Ch. **80**, 402.
664b) Koelsch, Chem. Ztg. **37**, 753.
664c) Hostetter, J., Washington. Acad. Sci. **3**, Nr. 16.

1914.

665) Bellucci, Ann. Chim. appl. **1**, 441.
666) De Fiori, Z. Vulkanologie **1**, 57.
667) Quartaroli, Gazz. chim. it. **44**, II, 43.
668) Van Pelt, Bl. Soc. Chim. Belg. **28**, 101.
669) Wallach, C. r. **159**, 49.
669a) Benedicks, Journ. Ir. St. Inst. **1914**, 407.
670) Endell, Rieke, Cbl. Min. **1914**, 246.
671) Anderson, J. Gasbel. **57**, 547, 569.
672) Koenigsberger, Ann. Phys. [4] **43**, 1205.
673) Schlaepfer, Niggli, Z. anorg. Ch. **87**, 52.
674) K. A. Hofmann, Höschele, Ber. chem. Ges. **47**, 238.
675) Wirth, Bakke, Z. anorg. Ch. **87**, 13.
676) Wirth, Bakke, Z. anorg. Ch. **87**, 47.
677) Blomberg, Chem. Weekbl. **11**, 458.
678) Ježek, Šimek, Rozpravy České Akad. **20**; Z. Kryst. **54**, 188.
679) Spacu, Ann. Sci. Univ. Jassy **8**, 24, 162 (1914); **9**, 117, 337 (1915); Ch.CBl. **1914**, I, 2141; **1914**, II, 608; **1915**, II, 349; **1916**, I, 403.
680) Winther, Oxholt-Howe, Z. wiss. Photogr. **14**, 196.
681) Paira, Ber. chem. Ges. **47**, 1773.
681a) Kallauner, Matějka, Chemické Listy **8**, 247.
681b) Allen, J. Amer. chem. Soc. **36**, 937.
681c) Pickering, J. chem. Soc. **105**, 464.

1915.

682) Fraser, J. Soc. chem. Ind. **34**, 462.
683) De Fiori, Z. Vulkanologie **2**, 67.
684) Kornfeld, Wien. Monatsh. **36**, 865.
685) Quartaroli, Gazz. chim. it. **45**, I, 139.
685a) Quartaroli, Gazz. chim. it. **45**, II, 415.
685b) Brown, Phys. Rev. **5**, 126.
685c) Brown, Shuddemagen, Phys. Rev. **5**, 385.
685d) Nishikawa, Proc. Tokyo math. phys. Soc. **8**, 199.
686) O. Lehmann, N. Jb. Min. **1915**, II, 109.
687) Burgess, Foote, J. Washington Acad. Sci. **5**, 377; Bull. Bur. Stand. **12**, 83; Foote, Fairchild, Harrison, U. S. Bur. Stand. **170**, 94 (1921).
688) Sosman, Hostetter, J. Washington Acad. Sci. **5**, 293.
689) Bragg, Phil. Mag. [6] **30**, 305.

690) Campbell, J. Ind. and Eng. Chem. **7**, 835.
691) Hedvall, Z. anorg. Ch. **93**, 313.
692) Cesàro, Bl. Soc. Min. **48**, 58.
693) Reinders, Goudriaan, Versl. Akad. Amsterdam **24**, 33.
694) Manasse, Z. Kryst. **54**, 205.
695) A. Hoffmann, Metall und Erz **12**, 290, 310.
696) Rosenheim, Triantaphyllides, Ber. chem. Ges. **48**, 582.
697) Weinland, Paschen, Z. anorg. Ch. **92**, 81.
698) Barbieri, Atti Accad. Lincei Roma [5] **24**, 916.
699) Hoenig, Z. anal. Ch. **54**, 441.
700) Berthelot, C. r. **160**, 440.
701) Hopfgartner, Wien. Monatsh. **36**, 751.
702) Claasz, Arch. Pharm. **253**, 342, 360.

1916.

703) Honda, Ishiwara, Soné, Ann. Phys. [4] **32**, 1027 (1910); Sci. Rep. Tôhoku Univ. **1**, 1 (1912); **2**, 25 (1913); **3**, 139, 223, 303 (1914); **4**, 215 (1915); **5**, 153 (1916); **9** (1920) 233.
704) Quartaroli, Gazz. chim. it. **46**, I, 371.
705) Ritzel, Chem. d. Erde **1**, 9; N. Jb. Min. **1916**, I, 287.
706) Mügge, N. Jb. Min. **1**, 63.
707) Villiers, Ann. Chim. Phys. [9] **5**, 109.
708) Graf zu Leiningen, Koll. Z. **19**, 165.
709) Rakusin, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **48**, 95.
710) Foote, Saxton, J. Amer. chem. Soc. **38**, 588.
711) Quartaroli, Gazz. chim. it. **46**, II, 219.
712) Keane, J. Phys. Chem. **20**, 734.
713) Sosman, Hostetter, J. Amer. chem. Soc. **38**, 807; Z. Elektroch. **21**, 495.
714) W. D. Treadwell, Z. Elektroch. **22**, 414.
715) Milbauer, Chem. Ztg. **40**, 587.
716) Sosman, Merwin, J. Washington Acad. Sci. **6**, 532.
717) Sosman, J. Ind. and Eng. Chem. **8**, 985.
718) Rodt, Z. angew. Ch. **29**, I, 422.
719) Rinne, N. Jb. Min. **1916**, II, 103.
720) Schaefer, Schubert, Ann. Phys. [4], **50**, 339 (1916); **55**, 397 (1918); **59**, 583 (1919).
721) Rae, J. Chem. Soc. **109**, 1331.
722) Van Name, Hill, Sill. Amer. J. Sci. [4] **42**, 301.
722a) Weinland, Bässler, Z. anorg. Ch. **96**, 109.
722b) P. Weiss, Piccard, Carrard, Arch. Sc. phys. nat. [4] **42**, 378; **43**, 22, 113, 199; J. Phys. 7, 88 (1917).
722c) Brandt, Chem.-Ztg. **40**, 605, 631.

1917.

723) Forster, Cooper, Yarrow, J. chem. Soc. **111**, 809.
724) Ephraim, Millmann, Ber. chem. Ges. **50**, 529.
725) E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, Dresden 1917, S. 281.
726) Scheetz, J. phys. Chem. **21**, 570.
727) Bidwell, Phys. Rev. [2] **10**, 756.
728) Hammick, J. chem. Soc. **111**, 379.
729) Sosman, Hostetter, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **1917**, 907.
730) Mecklenburg, Rodt, Mitt. Materialprüf.-Amt **35**, 25; Z. anorg. Ch. **102**, 130 (1918).
731) Tycho E: son Aurén, Phil. Mag. [6] **33**, 471 (1917), **37**, 165 (1918); Owen, Proc. Roy. Soc. London **94**, 510 (1918).
732) Ephraim, Wagner, Ber. chem. Ges. **50**, 1088.
733) Jaeger, Mees, Akad. Wet. Amsterdam, Wisk. en Naturk. Afd. **26**, 190.
734) Foote, Saxton, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1103.
735) Weinland, Zimmermann, Arch. Pharm. **255**, 204.
735a) Ishiwara, Sc. Rep. Tôhoku. Univ. **6**, 133.
735b) Wöhler, Martin, Ber. ch. Ges. **50**, 594.
735c) Sosman, J. Wash. Ac. 7, 68.
735b) Archibald, Piguet, Trans. R. Soc. Canad. **11**, III, 107 (1917/18).
735c) Hulburt, Hutchinson, Jones, J. phys. Chem. **21**, 159 (1917); Hulburt, Hutchinson, Publ. Carnegie Inst. **240**, 1 (1918).
735d) Maxwell, Chem. News **116**, 247.
735e) Curtis, Burns, J. Amer. chem. Soc. 39. 33.

1918.

736) Quartaroli, Gazz. chim. it. **48**, I, 79.
737) Herz, Z. anorg. Ch. **102**, 173.
738) Almkvist, Z. anorg. Ch. **103**, 240.
739) Pickering, Proc. Roy. Soc. A **94**, 315.
740) Weymann, J. Soc. chem. Ind. **37**, T 333.
741) P. Martin, Ann. Phys. [4] **55**, 561.
742) Mc. Caughey, Amer. Min. **3**, 162.
743) Vegard, Schjelderup, Ann. Phys. [4] **54**, 146; Vegard, Ann. Phys. [4] **58**, 291 (1919).
744) Brieger, Ann. Phys. [4] **57**, 287.
745) Oryng, Koll.-Z. **22**, 149.
746) Boswell, Dickson, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1793.
746a) Niggli, Phys. Ztschr. **19**, 225.
746b) Cabrera, J. Chim. phys. **16**, 442.
746c) Brann, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1168.
746d) Quartaroli, Gazz. chim. it. **48**, I, 65.

1919.

747) Hachmeister, Z. anorg. Ch. **109**, 145.
748) Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, Stuttgart 1919.
749) Hostetter, J. Amer. chem. Soc. **41**, 1531.
750) Hodges, Chem. N. **119**, 64.
751) Posnjak, Merwin, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **47**, 311.
752) L. Michaelis, Rona, Biochem. Z. **97**, 57.
753) Broderick, Econ. Geol. **14**, 353.
754) Campbell, J. Ind. and Eng. Chem. **11**, 116.
755) Jakob, Z. anorg. Ch. **106**, 229.
756) Saxen, Medd. Geol. Fören. Helsingfors 1919—20; Über die Petrologie des Ostravaaragebietes im östlichen Finnland 1923, S. 50.
757) Krause, Z. wissent. Phot. **18**, 192.
758) Weinland, Hieber, Z. anorg. Ch. **106**, 15; Ber. **52**, 731.
759) Löfmann, Z. anorg. Ch. **107**, 241.
760) Söderbäck, Lieb. Ann. **419**, 217.
760a) Jaeger, Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**, 242.
760b) Wilson, Herroun, Proc. Phys. Soc. **33**, 196; Nature **103**, 399; Proc. Roy. Soc. London **96**, 429; **98**, 274 (1920); **101**, 445 (1922).
760c) Dhar, Urbain, C. r. **169**, 1395.
760d) Bredig, Askenasy, Schlumberger, D. R. P. 314697.
760e) Kopp, Dissertation Zürich, 1919,
760f) Browne, Holmes, King, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1775.

1920.

761) Little, Hult, J. Ind. and Eng. Chem. **12**, 269.
762) Reich, Serpek, Helv. chim. acta **3**, 138.
763) Weiser, J. phys. Chem. **24**, 277.
764) Hüttig, Z. anorg. Ch. **114**, 161.
765) Toporescu, C. r. **170**, 1251; **171**, 303.
766) Honda, Soné, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **8**, 115 (1919); Phil. Mag. [6] **39**, 350.
767) Veil, C. r. **170**, 939.
768) Grube, Gmelin, Z. Elektroch. **26**, 459.
769) Grube, Z. anorg. Ch. **112**, 245.
770) J. Meyer, Ber. chem. Ges. **53**, 77.
771) Kühl, D. R. P. 308396.
772) Dhar, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**, 545.
773) Zambonini, Boll. Comit. geol. ital. **49**, fasc. 3, 1.
773a) Townsend, Smith, Phys. Rev. **5**, 345.
774) Reihlen, Z. anorg. Ch. **114**, 65.
775) Belloni, Gazz. chim. it. **50**, II, 159.
776) Brönsted, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Medd. **3**, Nr. 9 (1920); Trans. chem. Soc. **119**, 574 (1921); Z. phys. Ch. **102**, 169 (1922).
777) K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **53**, 2224 (1920); D. R. P. 335475 (1922).

777a) Puxeddu, Gazz. chim. ital. **50**, I, 154.
777b) Willstätter, Ber. chem. Ges. **53**, 1152.
777c) Lifschitz, Rosenbohm, Z. wiss. Photogr. **19**, 198.
777d) Smits, v. d. Lande, Bouman, Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **29**, 813.
777e) Compton, Rognay: Phys. Rev. **16**, 464.

1921.

778) Falckenberg, Z. Phys. **5**, 70, 201.
779) Heydweiller, Z. anorg. Ch. **116**, 42.
780) Browne, Mathews, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2336; **45** (1923) 316.
780a) Madelung, Fuchs, Ann. Phys. (4) **65**, 289.
780b) Kendall, Davidson, J. Amer. chem. Soc. **43**, 979.
780c) Kahanowicz, Rend. Accad. Linc. (5) **30**, II, 134.
781) Willmann, Cbl. Min. **1921**, 673.
782) Charriou, C. r. **173**, 1360.
783) Cranston, Burnett, J. chem. Soc. **119**, 2036.
784 Bull, Adams, J. phys. Chem. **25**, 660.
785) West Coast Kalsomine Co., E. P. 153792.
786) Yoe, J. phys. Chem. **25**, 196.
787) Chevenard, C. r. **172**, 320.
788) Veil, C. r. **172**, 1405.
789) Niggli, Z. Kryst. **56**, 538.
790) Hutin, Rev. des produits chim. **21**, 313 (1918); Rev. de chim. ind. **29**, 349.
791) Scharizer, Z. Kryst. **56**, 353.
792) Larsen, Bull. geol. Surv. U. S.**61**, 679; Tables annuelles V, 1352.
793) Bonnell, Perman, J. chem. Soc. **119**, 1994.
794) Röhm, Collegium **1921**, 282; E. P. 146 214 u. 146 218; F. P. 521 850; Amer. P. 1383264; Walther, Chem.-Ztg. **45**, 842.
795) Oliveri-Mandalà, Gazz. chim. it. **51**, I, 130.
796) W. Thomas, J. chem. Soc. **119**, 1140.
797) Weinland, Sierp, Z. anorg. Ch. **117**, 59.
798) Bjerrum, Z. anorg. Ch. **119**, 39.
799) Sugden, J. chem. Soc. **119**, 233.
799a) Chaudron, Ann. Chim. [9] **16**, 221.
799b) Limann, Z. Phys. **8**, 14.
799c) Centnerszwer, Reichinstein, Ann. Inst. Phys. Moscou **5**, 280; Tables annuelles V, 790.
799d) Hostetter, Roberts, J. Amer. Ceram. Soc. **4**, 927; Chem. Zbl. **1922**, II, 688.

1922.

800) Belz, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 52; Phil. Magaz. **44**, 479.
801) Tian, J. Chim. phys. **19**, 190 (1921); Koll. Z. **31**, 165 (1922).
802) Hüttig, Z. anorg. Ch. **121**, 245; **122**, 46; **126**, 168.
803) Paneth, Z. angew. Ch. **35**, 549.
804) Haber, Ber. chem. Ges. **55**, 1717.
805) Hedvall, Z. anorg. Ch. **120**, 327; **121**, 217.
806) Martin, Fuchs, Z. anorg. Ch. **125**, 307.
807) Eastman, J. Amer. chem. Soc. **44**, 975.
808) Borowik, Z. Phys. **11**, 55.
809) Andersen, Bull. Norenvegian Geol. Soc. Christiania Nr. 1 (1922); Feuerfest **1**, 25, 48, 67 (1925).
810) Vincent, C. r. **175**, 1233.
811) Posnjak, Merwin, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1965.
812) Theodoridès, C. r. **171**, 715, 1183 (1920); Arch. sci. phys. nat. (5) **3**, 161 (1921); J. de Phys. et le Radium [6] **3**, 1 (1922).
813) Applebey, Wilkes, J. chem. Soc. **121**, 337.
814) Walker, Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. **14**, 84.
815) Hardtmann, Dissert. Leipzig.
816) Dede, Z. anorg. Ch. **125**, 28.
817) Rideal, Thomas, J. chem. Soc. **121**, 196.
818) Knaggs, J. chem. Soc. **121**, 2069.
819) Weinland, Kissling, Z. anorg. Ch. **120**, 209.

820) Collenberg, Bodforss, Z. phys. Chem. **101**, 117.
821) Sasaki, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. **5**, Nr. 5, 315; Z. anorg. Ch. **122**, 61.
822) Reihlen, Z. anorg. Ch. **123**, 173.
822a) Buddington, Sill. Amer. J. Sci. [5] **3**, 61.
822b) Heaps, Phys. Rev. **22**, 486 (1922) und **24**, 60 (1924).
822c) Cabrera, Journ. Phys. et le Radium (6) **3**, 443.
822d) Ingersoll, Journ. opt. Soc. Amer. **6**, 678.

1923.

823) Ellinger, Landsberger, Klin. Wschr. **2**, 966.
824) Puxeddu, Gazz. chim. it. **53**, 210.
825) Hantzsch, Z. Elektroch. **29**, 226.
826) Clendinnen, J. chem. Soc. **123**, 1338.
826a) Benton, J. Amer. chem. Soc. **45**, 887.
826b) Hönigschmid, Birckenbach, Zeiss, Ber. chem Ges. **56**, 1473.
826c) Browne, J. Amer. ch. Soc. **45**, 297.
827) Wise, J Amer. chem. Soc. **45**, 1233.
828) Smith, Giesy, J. Amer. Pharm. Assoc. **12**, 855.
829) Orton, Watson, Bayliss, J. chem. Soc. **123**, 3081.
830) Rupe, Schärer, Helv. chim. acta **6**, 1072.
831) F. L. Hahn, Hertrich, Ber. chem. Ges. **56**, 1729.
832) Veil, C. r. **176**, 101 u. **184** (1927) 1171; Ann. Chim. Phys. (10) **5** (1926), 139.
833) Cranston, Hutton, J. chem. Soc. **123**, 1318.
834) Furness, Chem. and Ind. **42**, 850.
835) Böhm, Niclassen, Z. anorg. Ch. **132**, 1.
836) Bacon, Amer. P. 1455060.
837) Davey, Phys. Rev. (2) **21**, 716.
838) Ruer, Nakamoto, Rec. Trav. chim. **42**, 675.
839) Kreul, Z. phys. chem. Unterr. **36**, 261.
840) Kegel, Z. prakt. Geol. **31**, 1, 20, 36.
841) Fedotieff, Petrenko, Z. anorg. Ch. **130**, 47.
842) Huggins, Phys. Rev. [2] **21**, 509.
843) Rhenania, Ver. chem. Fabr. A.-G., D. R. P. 375872.
844) Reedy, Machin, Ind. and Eng. Chem. **15**, 1271.
844a) R. Gross, N. Gross, N. Jb. Min. Beil. Bd. **48**, 113.
844b) Volmar, C. r. **176**, 1465.
844c) Benton, J. Amer. chem. Soc. **45**, 887 u. 900.
845) Wyckoff, Amer. J. Sci. [5] **5**, 209; Z. Kryst. **57**, 595.
846) Scharizer, Z. Kryst. **58**, 430.
847) Carter, Hartshorne, J. chem. Soc. **123**, 2223.
848) Carter, Butler, J. chem. Soc. **123**, 2370.
849) Burrows, Walker, J. chem. Soc. **123**, 2738.
850) W. Thomas, Fraser, J. chem. Soc. **123**, 2973.
851) Clarens, Bl. Soc. chim. [4] **33**, 988; Durand, Bailey, Bl. Soc. chim. [4] **33**, 654.
852) Scagliarini, Tartarini, Gazz. chim. ital. **53**, 139.
853) W. Biltz, Birk, Z. anorg. Chem. **134**, 125.
854) Kurtenacker, Neusser, Z. anorg. Ch. **131**, 27.
855) Brönsted, Pedersen, Z. phys. Chem. **103**, 307.
856) Hahn, Windisch, Ber. chem. Ges. **56**, 598.
857) Sanyal, Dhar, Z. anorg. Ch. **128**, 212.
858) Padoa, Atti del. 1. Congr. Nat. di Chim. pura ed appl. **1923**, 398; vgl. auch Padoa und Vita, Gazz. **54**, 147 (1924).
859) Weinland, Schmid, Arch. Pharm. **261**, 4.
859a) Weinland, Hachenburg, Z. anorg. Ch. **126**, 285.
859b) Tigerschiöld, Jernkontorets Annaler **107**, 67; Chem. Zbl. **1928**, I, 886.
859c) Ray, J. Am. chem. Soc. **45**, 2090.
859d) Ewles, Phil. Mag. [6] **45**, 957.
859e) Wilson, Proc. Roy. Soc. A **103**, 185.
859f) Tammann, Grevemeyer, Z. anorg. Chem. **135**, 197.

1924.

860) Pauling, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2738.
861) W. Biltz, Birk, Z. anorg. Ch. **134**, 125.
862) Gossmann, Z. Phys. **22**, 273.

862a) Rinne, Z. Krist. **60**, 55.
863) Sasaki, Z. anorg. Ch. **137**, 181, 291; Memoirs Coll. Sci. Eng. Imp. Univ. Kyoto. [A] 7, 205.
864) Carter, Clews, J. chem. Soc. **125**, 1880.
865) Ducloux, Mikroch. **2**, 108.
866) Chaudron, Forestier, C. r. **179**, 763.
867) Jellinek, Gordon, Z. phys. Ch. **112**, 235.
868) Behrend, Z. prakt. Geol. **32**, 84.
869) Fricke, Z. Elektroch. **30**, 393.
870) O. Hahn, O. Müller, Z. Elektroch. **29**, 189 (1923); O. Hahn, Lieb. Ann. **440**, 121; Naturwiss. **12**, 1140.
871) Willstätter, Kraut, Fremery, Ber. chem. Ges. **57**, 1491.
872) Baudisch, Welo, J. Biol. Chem. **61**, 261.
873) Kalb, Cbl. Min. **1924**, 712.
874) Fizeau, nach Doelter, Handb. d. Mineralchem., Bd. III, S. 632.
875) Tananaeff, Z. anorg. Ch. **136**, 184.
876) Eble, D. R. P. 389 992.
877) E. Martin, Chim. et Ind. **1924**, Mai-Sondernummer 406; Mon. Scientif. [5] **15**, 97 (1925).
877a) Wilson, Herroun, Proc. Roy. Soc. A, **105**, 334.
877b) Walker, Parsons, Contrib. to Canad. Miner. **1924**; Univ. of Toronto Stud. Geol. Ser. **17**, 13; N. Jb. Min. Abt. A, **1926** I, 41.
878) J. Meyer, Bratke, Z. anorg. Ch. **135**, 289.
879) Moser, Atynski, Wien. Monatsh. **45**, 235.
880) Leaver, Thurston, J. Franklin Inst. **197**, 271; Leaver, Amer. P. 1,477.965.
881) Zetsche, Lieb. Ann. **435**, 233.
882) Hedvall, Heuberger, Z. anorg. Ch. **128**, 1 (1923); **140**, 243 (1924); vgl. auch Balarew, Z. anorg. Ch. **134**, 117, **136**, 216.
882a) Osaka, Shima, Yoshida, Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. **7**, 69; Tables annuelles VI, 938.
882b) Willstätter u. a., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 149, 1117; **57**, 58, 63, 1082, 1491.
883) Schairer, Lawson, Amer. Min. **9**, 242.
884) Ford, Amer. Min. **9**, 242.
885) F. Müller, Z. phys. Ch. **112**, 161.
886) Atkins, Nature **114**, 275.
887) Weinland, Mergenthaler, Ber. chem. Ges. **57**, 776.
888) Weinland, Kessler, Bayerl, Z. anorg. Ch. **132**, 209.
889) Barlot, Bl. Soc. chim. [4] **35**, 1026.
890) Kühl, Zement **13**, 25, 37, 45.
891) Mazzetti, de Carli, Atti R. Accad. Lincei Roma [5] **33**, I, 512.
892) Kurtenacker, Wengefeld, Z. anorg. Ch. **140**, 301.
893) Parker, Armes, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **18**, Sekt. III, 203.
894) Jellinek, Winogradoff, Z. Elektroch. **30**, 477.
895) C. Wagner, Z. phys. Ch. **113**, 261.
896) Rosenmund, Weiler, Apoth.-Ztg. **39**, 392.
897) Rupp, Apoth.-Ztg. **39**, 422.
898) Tananajew, Mitt. über wiss.-techn. Arbeiten in d. russ. Republik **13**, 72; Chem. Zbl. **1925**, II, 418.
899) Manchot, Jahrsdorfer, Zepter, Z. anorg. Ch. **141**, 52.
900) Spacu, Bulet. Societat de Stiinte din Cluj **2**, 187.
901) Weinland, Herget, Arch. Pharm. **262**, 163.
901a) Tananaeff, Z. anorg. Ch. **136**, 193.
901b) Mauguin, C. r. **178**, 785.
901c) G. L. Clark, Amer. J. Sci. (Sill.) [5] **7**, 1.
901d) Weiss, Collet, C. r. **178**, 2146.
901e) Schmidt, Ann. Phys. (4) **75**, 337.

1925.

902) Treadwell, Köhl, Helv. Chim. Acta **8**, 500 (1925); **9**, 470 (1926).
903) Stirnemann, N. Jb. Min. **52**, Beil. Bd. A 334; **53**, Beil. Bd. A 59.
904) De Kolossowsky, Bl. Soc. chim. [4] **37**, 372.
905) W. Biltz, Naturwiss. **23**, 500.
906) Cady, Taft, J. phys. Chem. **29**, 1057.
907) Julien, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1799.
908) Britton, J. chem. Soc. **127**, 2148.

909) Böhm, Z. anorg. Ch. **149**, 203.
910) Gaubert, C. r. **181**, 869.
911) Zocher, Z. anorg. Ch. **147**, 91.
912) Haber, Naturw ss. **13**, 1007.
913) Sosman, Posnjak, J. Washington Acad. Sci. **15**, 329.
914) Simon, Schmidt, Koll. Z. **36**, Erg.-Bd. 65.
915) Böhm, Z. anorg. Ch. **149**, 217.
916) Hoffert, J. Soc. chem. Ind. **44**, T. 357.
917) Dunkley, Gas-J. **155**, 382, 436, 491 (1921); Dunkley, Leith, Gas-J. **171**, 443 (1925).
918) Pauling, Hendricks, J. Amer. chem. Soc. **47**, 781.
919) V. M. Goldschmidt, Barth, Lunde, Norske Vidensk Akad. i Oslo I. Mathem.-naturv. Kl. **1925**, Nr. 7, 5; Ch. Zbl. **1925**, II, 1127.
920) Horovitz, Ber. Wien. Akad., Abt. IIa, **132**, 375.
921) Blanc, Chaudron, C. r. **180**, 289.
922) Forestier, Chaudron, C. r. **180**, 1264.
923) Baudisch, Welo, Naturwiss. **13**, 749; Phil. Mag. [6] **50**, 399; Chem. Ztg. **49**, 661.
924) Chevallier, C. r. **180**, 1473.
925) Abraham, Planiol, C. r. **180**, 1328.
926) Wyckoff, Crittenden, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2866.
927) Chevallier, C. r. **180**, 1477.
928) Forestier, Chaudron, C. r. **181**, 509.
929) Křepelka, Podroužek, Rec. Trav. chim. **44**, 416.
929a) Ruff, Hirsch, Z. anorg. Chem. **146**, 388.
929b) Aarnio, N. Jb. Min. **1925**, I, 232; Geol. Komm. i. Finland, Geotekn. Meddel. Nr. 25, Helsingfors 1920.
930) Alsen, Geol. Fören. Förhandl. **45**, 606 (1923); N. Jb. Min. **1925**, I,303.
931) Krause, Z. anorg. Ch. **148**, 265.
932) Canneri, Gazz. chim. ital. **55**, 611.
933) Calcagni, Gazz. chim. ital. **55**, 396.
934) Tammann, Westerhold, Z. anorg. Ch. **149**, 35.
935) Tarugi, Annali Chim. Appl. **15**, 416.
936) Timofeew, Muchin, Gurewitsch, Z. phys. Ch. **115**, 161.
937) Tananaeff, Z. phys. Ch. **114**, 49; Z. anorg. Ch. **136** (1924) 193.
938) Rideal, Williams, J. chem. Soc. **127**, 258.
939) Schaum, Schleussner, Z. wiss. Phot. **23**, 319.
940) Mukerji, Dhar, Quaterly J. Indian. chem. Soc. **2**, 277.
941) Remy, Rothe, Ber. chem. Ges. **58**, 1565.
941a) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 422 269.
941b) C. G. Maier, Tech. Pap. Bur. Mines, Wash. Nr. **360**, 40.

1926.

942) Weinland, Lang, Fikentscher, Z. anorg. Ch. **150**, 47.
943) v. Wartenberg, Fitzner, Z. anorg. Ch. **151**, 313.
944) Tyrer, E. P. 248 214.
945) Chemnitius, Chem. Ztg. **50**, 710.
946) Remy, Rothe, J. prakt. Ch. [2] **114**, 137.
947) Dumanski, Buntin, Dijatschkowski, Kniga, Koll. Z. **38**, 208.
948) E. Baur, Z. Elektroch. **32**, 428.
949) Weinland, Höhn, Z. anorg. Ch. **152**, 1.
950) Weinland, Loebich, Z. anorg. Ch. **151**, 271.
951) Hepburn, Rec. Trav. chim. **45**, 321.
952) Frebold, Metall und Erz **23**, 115.
953) v. Weimarn, Hagiwara, Koll. Z. **38**, 129.
954) Wedekind, Albrecht, Ber. chem. Ges. **59**, 1726.
955) Bhatnagar, Bhatia, J. Chim. phys. **23**, 545.
956) Veil, C. r. **182**, 1028; Rev. scientifique **64**, 8.
957) Berkman, Zocher, Z. phys. Ch. **124**, 318.
958) L. Wöhler, A. Wehrung, Koll. Z. **38**, 97.
959) Blanc, Ann. Chim. [10] **6**, 182.
960) O. Hahn, Heidenhain, Ber. chem. Ges. **59**, 284.
961) Wedekind, Z. angew. Ch. **39**, 738.
962) O. Hahn, Erbacher, Feichtinger, Ber. chem. Ges. **59**, 2014.
963) Baudisch, Welo, Naturwiss. **14**, 1005.
963a) Doelter-Leitmeier, Mineralchemie Bd. III/2, S. 668.

963b) Kraut, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2541.
964) Frebold, Hesemann, Cbl. Min. **1926**, Abt. A 314.
965) Ruer, Kuschmann, Z. anorg. Ch. **154**, 69.
966) Parks, Kelley, J. phys. Chem. **30**, 47.
967) Forestier, Chaudron, C. r. **183**, 787.
968) Nikitin, Z. anorg. Ch. **155**, 358.
969) Mittasch, Ber. chem. Ges. **59**, 13.
970) Wegmann, Z. prakt. Geol. **1926**, 34.
971) Ipatiew, Ber. chem. Ges. **59**, 1420.
972) Claassen, Proc. phys. Soc. London **38**, 482.
973) Greulich, Z. anorg. Ch. **159**, 65.
974) Welo, Science **64**, 453.
975) Greulich, Glückauf **40**, 1297.
976) Forestier, Chaudron, C. r. **182**, 777.
977) Hansen, Bogue, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1261.
978) Moldenhauer, Mischke, Z. Elektroch. **32**, 252.
979) Ephraim, Ber. chem. Ges. **59**, 1219.
980) Groening, Cady, J. phys. Chem. **30**, 1597.
981) Rosenheim, Frommer, Händler, Z. anorg. Ch. **153**, 126.
982) Ipatiew, Nikolajew, Ber. chem. Ges. **59**, 1412.
983) Carter, Hartshorne, J. chem. Soc. **1926**, 363.
984) Ulrich, Veselý, Rozpravy české Akad. **31**, Kl. 2, Nr. 9 u. 10, N. J. Min. Abt. A **1926**, I, 31.
985) Spoehr, Smith, J. Amer. chem. Soc. **48**, 236.
986) Clavera, Anales Soc. espanola Fis. Quim. **24**, 168.
987) Husain, Partington, Chem. News **133**, 386.
988) Tammann, Rosenthal, Z. anorg. Ch. **156**, 20.
989) Weinland, Engel, Arch. Pharm. **264**, 33.
990) Mitchell, J. chem. Soc. **1926**, 336.
990a) Cabrera, Rev. R. Acad. Cienc. Madrid, (2) **23**, 177.
990b) Furnas, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. **18**. 309.
991) Bekier, Trzeciak, J. Chim. phys. **23**, 242.
992) Jablczyński, Stückgold, Roczniki Chemji **6**, 211.
993) Dehn, J. Amer. chem. Soc. **48**, 275.
994) Kurnakow, Rode, Ann. Inst. f. phys.-chem. Analyse Leningrad 3, 305 (1926); Z. anorg. Ch. **169**, 57 (1928).
994a) Berkmann, Zocher, Z. phys. Ch. **124**, 318.
994b) Astbury, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **112**, 448.
994c) Pissarshewski, Ljalikow, Belaja, Scient. Magaz. chem. Catheder Katerynoslaw **1926**, 143, 151; Chem. Zbl. **1930**, I, 321.
994d) Gatterer, J. chem. Soc. London **1926**, 299.

1927.

995) Hantzsch, Carlsohn, Z. anorg. Ch. **160**, 5.
996) Meerwein, Lieb. Ann. **453**, 31.
997) Schwarz, Meyer, Z. anorg. Ch. **166**, 190.
998) Malquori, Gazz. **57**, 663, 665; Atti Accad. Lincei, Roma, Rend [6] **5**, I, 801, 1000.
999) Rheinboldt, Wasserfuhr, Ber. chem. Ges. **60**, 732.
1000) Gall, Mengdehl, Ber. chem. Ges. **60**, 86.
1001) Petin, Golombik, J. russ. phys. chem. Ges. **59**, 171.
1002) Wedekind, Albrecht, Ber. chem. Ges. **60**, 2239.
1003) O. Hahn, M. Biltz, Z. phys. Ch. **126**, 323; M. Biltz, Z. phys. Ch. **126**, 356.
1004) Stollenwerk, Wrangell, Z. Elektroch. **33**, 501.
1005) Wedekind, Fischer, Ber. chem. Ges. **60**, 541.
1006) Sen, J. phys. Chem. **31**, 525 u. 1840; Z. anorg. Chem. **182** (1929), 129.
1007) Perry, Ind. and Eng. Chem. **19**, 746.
1007a) Recoura, C. r. **185**, 992.
1007b) Greig, Amer. J. Sci. (Sill) [5] **14**, 473.
1008) Gluud, Schönfelder, Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Ewing) 2, 97.
1009) Baudisch, Welo, Phil. Mag. [7] 3, 396.
1010) Harrington, Sill. Amer. J. Sci. [5] **13**, 467.
1011) Huggett, Chaudron, C. r. **184**, 199.
1012) Chevallier, C. r. **184**, 674.
1013) Guillissen, Bl. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences [5] 13, 233.

1014) Matsui, Mitsui, Chem. News **134**, 37.
1015) Matsui, J. Soc. chem. Ind. Japan **30**, B. 9, 28, 47, 91; **31**, B. 166; Matsui u. Hayashi, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **30**, 158.
1016) Guillissen, Richard, Bl. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences [5] **13**, 238.
1017) Feigl, Z. anal. Ch. **72**, 32.
1018) De Jong, Willems, Z. anorg. Ch. **161**, 311.
1019) Fontana, Atti R. Accad. Lincei Roma Rend. [6] **5**, 579.
1020) Scharizer, Z. Kryst. **65**, 1, 335.
1021) Hart, Harris, Hart u. Co., Ltd., Refiners Ltd. F. P. 619035.
1022) Saito, Sci. Rep. Tôhoku, Imp. Univ. **16**, 37.
1023) Rosenheim, Thon, Z. anorg. Ch. **167**, 1.
1024) Sen, J. phys. Chem. **31**, 419.
1025) Hartshorne, J. chem. Soc. **1927**, 1759.
1026) Grigorjew, Z. anorg. Ch. **167**, 137.
1027) Duboin, C. r. **185**, 416.
1028) Gallo, Annali Chim. appl. **17**, 39.
1029) Weinland, Effinger, Beck, Arch. Pharm. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **265**, 352.
1029a) Montemartini, Losana, Notiziario chim. ind. **2**, 551.
1029b) Turrentine, Ind. engin. Chem. **17**, 1177 (1926); **19**, 467 (1927); Permutite Co Can. P. 259207; Ch. Zbl. **1927**, I, 2679.
1030) Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj. **3**, 285.
1031) Kurtenacker, Werner, Z. anorg. Ch. **160**, 333.
1032) K. Böttger, W. Böttger, Z. anal. Ch. **70**, 214.
1033) Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. **49**, 976.
1033a) Emmett, J. chem. Soc. London **1927**, 2059.
1033b) Hedvall, Teknisk tidskrift kemi och bergvetenskap. **57**, Bergvetenskap. 23, 33; Hedvall, Helm, Jernkontorets Annaler **1927**, 265; Chem. Zbl. **1927**, II, 151, 2098.
1033c) K. Ch. Sen, J. phys. Chem. **31**, 1840.
1033d) L. H. Adams, J. Washington Acad. Sci. **17**, 529.
1033e) J. M. Cork, Phil. Magaz. [7] **4**, 688.
1033f) Forster, Physikal. Z. **28**, 915.
1033g) Dreisch, Z. Phys. **40**. 714.
1033h) Twenhofel, Econom. Geol. **22**. 180.
1033i) Richards, Roberts, Phil. Mag. (7) **3**, 770.
1033k) Mellon, Martin, J. phys. Chem. **31**, 161.

1928.

1034) Balarew, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 292.
1034a) v. Halban, Zimpelmann, Z. Elektroch. **34**, 387.
1035) Osaka, Yaginuma, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 4.
1035a) Ruff, Riebeth, Z. anorg. allg. Chem. **173**, 379.
1036) Heymann, Z. anorg. allg. Chem. **171**, 18; Kolloid-Z. **47**, 48 (1929).
1037) Huggett, Chaudron, C. r. **186**, 694.
1038) Huggett, Chaudron, C. r. **186**, 1617.
1039) I. G., Farbenind. A. G., F. P. 638200.
1040) Hansen, Brownmiller, Bogue, J. Amer. chem. Soc. **50**, 396.
1041) Hansen, Brownmiller, Amer. J. Sci. [Sill] [5] **15**, 225.
1042) Duboin, C. r. **186**, 1133.
1043) Ashworth, Nature **121**, 323.
1044) Deiss, Schikorr, Z. anorg. Ch. **172**, 37.
1045) De Jong, Willems, Z. anorg. Ch. **170**, 241.
1046) Pearson, Robinson, J. chem. Soc. London **1928**, 814.
1047) Veil, C. r. **183**, 1286 (1926); **186**, 753 (1928).
1048) Feigl, Bäcker, Z. anal. Ch. **74**, 393.
1049) B. Neumann, Panzner, Goebel, Z. Elektroch. **34**, 696, 734; B. Neumann, Z. Elektroch. **35**, 42 (1929).
1050) Forestier, Ann. Chim. [10] **9**, 316.
1051) Hendricks, Albrecht, Ber. chem. Ges. **61**, 2153.
1052) Kimura, Takewaki, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **9**, 57.
1053) Krause, Z. anorg. Ch. **169**, 273 (1928); Bull. de l'Acad. Pol. Sciences, Serie A, **1927**, 237; Roczniki Chemji **7**, 402 (1927).
1054) Weinland, Holtmeier, Z. anorg. Ch. **173**, 49.
1055) Weinland, Friede, Arch. Pharm. u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. **266**, 353.
1056) Ephraim, Schärer, Ber. chem. Ges. **61**, 2168.

1057) K. Ch. Sen, J. phys. Chem. **31**, 1840 (1927); Z. anorg. Ch. **174**, 82 (1928).
1058) Kornfeld, Z. Elektroch. **34**, 598.
1059) Allmand, Webb, Z. Elektroch. **34**, 601.
1060) Ruer, Kuschmann, Z. anorg. Ch. **173**, 258.
1061) v. d. Vlugt, Chem. Weekbl. **25**, 495.
1062) Jellinek, Rudat, Z. anorg. Ch. **175**, 281.
1063) Mika, Z. Elektroch. **34**, 84.
1064) v. Weimarn, Hagiwara, Japan. J. Chem. **3**, 15.
1065) Macri, Boll. chim. farm. **66**, 739.
1066) Ghosh, Mitra, J. Indian chem. Soc. **5**, 191.
1067) Kuhn, Wassermann, Ber. chem. Ges. **61**, 1550.
1068) Padoa, Vita, Gazz. chim. ital. **58**, 461.
1069) Ritchie, J. phys. Ch. **32**, 1269.
1070) Krause, Z. anorg. Ch. **174**, 145.
1071) Boutarie, Perreau, J. Pharm. Chim. [8] **8**, 211.
1072) Szebellédy, Z. anal. Ch. **75**, 165.
1073) Vegard, Esp, Ann. Phys. [4] **85**, 1152.
1074) Welo, Philos. Magaz. [7] **6**, 481.
1075) Zachariasen, Norske Videnskaps Akad. Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. **1928**, No. 4, 1; Chem. Zbl. **1929**, I, 8.
1076) Holgersson, Lunds Universitets Årsskrift, N. F. Avd. 2, **23**, 9; Kungl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar N. F. **38**, 9, 1; Chem. Zbl. **1929**, I, 372.
1077) Carter, Ind. engin. Chem. **20**, 1195.
1078) Malquori, Gazz. chim. ital. **58**, 891.
1079) Herroun, Wilson, Proc. phys. Soc. London **41**, 100; **33** (1921) 200.
1080) Böhm, Z. Krist. Mineral. **68**, 567.
1081) Swartz, Krauskopf, Trans, Amer. Inst. mining metallurg. Engineers **76**, 465.
1082) Krause, Z. anorg. Ch. **176**, 398.
1083) Hüttig, Wittgenstein, Z. anorg. Ch. **171**, 323.
1083a) Böhm, Ganter, Z. Krist. **69**, 17.
1083b) Rây, Bhar, J. Indian chem. Soc. **5**, 497.
1083c) Neill, D. R. P. 454418.
1083d) Heller, Roczniki Chemji **8**, 445; Chem. Zbl. **1929**, I, 718.
1083e) van Urk, Chem. Weekbl. **25**, 703, 704.
1083f) Lloyd, Brown, Bonnell, Jones, Journ. chem. Soc. **1928**, 658.

1929.

1084) Weinland, Rein, Z. anorg. Ch. **178**, 219.
1085) Weinland, Hübner, Z. anorg. Ch. **178**, 275.
1086) Isgarischew, Turkowskaja, Z. phys. Ch. **140**, 233.
1087) Fredenhagen, Dahmlos, Z. anorg. Ch. **179**, 77.
1088) Millar, J. Amer. chem. Soc. **51**, 215.
1089) Kangro, Flügge, Z. Elektroch. **35**, 189.
1090) Veil, C. r. **188**, 330.
1091) Jacqué, C. r. **188**, 917.
1092) Krauss, Heidlberg, J. prakt. Ch. [2] **121**, 364.
1093) Oberhauser, Schormüller, Ber. chem. Ges. **62**, 1482.
1094) Roth, Bertram, Z. Elektroch. **35**, 306.
1095) Passerini, Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [6] **9**, 338.
1096) W. Weyl, Tonind.-Ztg. **53**, 559.
1097) Albrecht, Ber. chem. Ges. **62**, 1475.
1098) Hüttig, Garside, Z. anorg. Ch. **179**, 49.
1099) Krause, Z. anorg. Ch. **180**, 120.
1100) Thiessen, Köppen, Z. anorg. Ch. **181**, 285, Anmerkung 3.
1101) Thiessen, Koerner, Z. anorg. Ch. **180**, 65.
1102) Thiessen, Koerner, Z. anorg. Ch. **180**, 115.
1103) Tillmans, Hirsch, Schilling, Kolloid-Z. **47**, 98.
1104) Angelescu, Balanescu, Kolloid-Z. **47**, 207.
1105) Malquori, Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [6] **9**, 324.
1106) Caron, Vanbockstael, C. r. **188**, 869.
1107) van Urk, Z. anal. Ch. **77**, 39.
1108) Malquori, Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [6] **9**, 414.
1109) Vegard, Maurstad, Z. Krist. Miner. **69**, 519.

1110) Swinne, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **7**, 85.
1111) Ruff, Ascher, Z. anorg. Ch. **183**, 193.
1112) Huggett, Ann. chim. [10] **11**, 447.
1113) Shepherd, J. Amer. ceram. Soc. **12**, 494.
1114) Bhattacharya, Dhar, J. Indian. chem Soc. **6**, 143, 197.
1115) Heller, Z. phys. Ch. **142**, 431.
1116) Clifford Briggs, J. chem. Soc. London **1929**, 242.
1117) Reavell, Farbe und Lack **1929**, 2.
1118) Deussen, Monatsh. **52**, 107.
1119) Sen, Z. anorg. Ch. **182**, 118, 129.
1120) Malquori, Atti R. Accad. Lincei [Roma] Rend. [6] **9**. 569.
1121) Veil, C. r. **188**, 1293.
1122) Natta, Passerini, Gazz. chim. ital. **59**, 280.
1123) Menzer, Z. Kryst. **69**. 300.
1124) Serres, C. r. **188**, 1239.
1125) Wilke-Dörfurt, Schliephake, Z. anorg. Ch. **183**, 307.
1126) Nietz, J. prakt. Ch. [2] **121**, 1.
1127) Whitby, J. chem. Soc. London **1929**, 60.
1128) Enslow, Municipal News Water Works **76**, 227; Chem. Zbl. **1929** II, 1839.
1129) Hüttig, Zörner, Z. anorg. Ch. **184**, 180.
1130) Wilke-Dörfurt, Mureck, Z. anorg. Ch. **184**, 121.
1131) Albrecht, Chem. Ztg. **53**, 450.
1132) Roth, Doepke, Zeumer, Z. angew. Chem. **42**, 981; Roth, Z. phys. Chem. **136** (1928), 318.
1133) Bericht über Oxydhydrate, Z. angew. Chem. **42**, 885.
1134) Weiß, Forrer, Int. Crit Tabl. VI, 413.
1135) Ralston, U. S. Bur. of Mines, Bull. 296.
1135a) Parravano, Malquori, An. soc. Esp. Fis. Quim. **27**. 454.
1135b) Neumann, Z. Elektroch. **35**, 42.
1136) Bhatnagar, Mathur, Kapur, Phil. Mag. [7] **8**, 457.
1137) Jellinek, Koop, Z. phys. Chem. A **145**, 305.
1138) Adadurow, J. chem. Ind. (russ.) **6**, 203; Chem. Zbl. **1930**, I, 875.
1139) Malquori, Gazz. chim. ital. **59**, 556.
1140) Allmand, Webb, J. chem. Soc. London, **1929**, 1518.
1141) Hüttig, Z. Elektroch. **35**, 572.
1142) Mellon, J. phys. Chem. **33**, 1931.
1143) Prakash, Dhar, J. Indian. chem. Soc. **6**, 587.
1144) Adadurow, Boreskow, J. chem. Ind. (russ.) **6**, 1365; Chem. Zbl. **1930** I, 1192.
1145) Sellés, An. Soc. Esp. Fis. Quim. **27**, 569.
1146) Bogitch, C. r. **189**, 581.
1147) Franke, Lieb. Ann. **475**, 37.
1148) Sayce, J. chem. Soc. London **1929**, 2002.
1149) Montignie, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 708.
1150) Topping, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **122**, 251.
1151) Halla, Z. anorg. Ch. **184**, 421.
1152) Huggett, Chaudron, Chim. et Ind. **21**, Nr. 2 bis, 331.
1153) Schikorr, Korrosion u. Metallschutz **5**, Beiheft 23.
1154) Berthoud, J. Chim. phys. **26**, 435.

1930.

1155) Biltz, Lemke, Meisel, Z. anorg. Chem. **186**, 384.
1156) Zocher, Heller, Z. anorg. Ch. **186**, 75.
1157) Rây, Mukherjee, Z. anorg. Ch. **187**, 121.
1158) Heymann, Salomon, Kieffer, Z. anorg. Ch. **187**, 97.
1159) Fredenhagen, Cadenbach, Z. phys. Ch. A **146**, 245.
1160) Rodt, Naturw. **18**, 230.
1161) Thiessen, Köppen, Z. anorg. Ch. **189**, 113.
1162) Posnjak, Amer. J. Sci. (Sill.) [5] **19**, 67.
1163) Bancroft, Cunningham, J. phys. Chem. **34**, 1.
1164) Emmett, Love, J. phys. Chem. **34**, 41.
1165) Koczkás, Z. Phys. **59**, 274.
1166) Hölzl, Monatsh. **55**, 132.
1167) Wretblad, Z. anorg. Chem. **189**, 329.
1168) Stelling, Olsson, Zs. phys. Chem. B. **7**, 210.

Verbindungen des vier- und fünfwertigen Eisens.

(A. Siemens-Göttingen.)

Unmittelbare experimentelle Beweise für die Existenz von Verbindungen des Fe^{IV} und Fe^{V} sind bisher kaum vorhanden; die wenigen weiter unten geschilderten Verbindungen, die man nach ihrer Zusammensetzung als Abkömmlinge von Fe^{IV} betrachten könnte, sind wenigstens zum Teil aus den bekannten Wertigkeitsstufen des Eisens abzuleiten. Zur Deutung gewisser unübersichtlicher Reaktionen ist die Annahme von Verbindungen des Fe^{IV} und Fe^{V} herangezogen worden; es erscheint deswegen angebracht, die Tatsachen, die für die Existenz dieser Wertigkeitsstufen sprechen, zusammenzustellen.

1. Hypothetische Verbindungen von Fe^{IV} und Fe^{V} als Reaktionsvermittler.

Zwei Gruppen von Reaktionen gibt es, bei denen man den Mechanismus durch Annahme von Fe^{IV} oder Fe^{V} zu deuten sucht:

a) die Oxydation von Ferrosalzen und

b) die durch Eisenverbindungen katalysierten Reaktionen.

a) Fe^{IV} und Fe^{V} bei der Oxydation von Ferrosalzen.

Die in ihrem Ergebnis so einfache Überführung von Ferro- in Ferriverbindungen scheint je nach dem Oxydationsmittel auf mehreren Wegen und zum Teil ziemlich verwickelt vor sich zu gehen. Man erkennt dies, wenn man die Kinetik der Reaktionen und besonders die von der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ induzierten oder die mit ihr gekoppelten Reaktionen betrachtet.

Das Tatsachenmaterial über die Oxydation von Ferrosalzen ist bereits bei diesen ausführlich mitgeteilt worden; ebenso wurde gezeigt, wie die Untersuchungen über die Reaktionskinetik sowie das Studium der gekoppelten (induzierten) Reaktionen zu Aufschlüssen über den Mechanismus der Ferrosalzoxydation führen können (S. B 8 ff.).

Um die Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen möglichst einfach zu deuten, haben verschiedene Forscher es für zweckmäßig gehalten, Ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oder Verbindungen FeO_2, $FeO_2(OH)_2$, Fe_2O_5 und ähnliche als Reaktionsvermittler anzunehmen, wobei allerdings zu bemerken ist, daß diese Annahmen nicht in allen Fällen notwendig erscheinen, sondern auch durch andere Annahmen ersetzt werden können (vgl. z. B. die Oxydation von Fe durch MnO_4' und Cr_2O_7'', S. B 14 u. 16, insbesondere die Abhandlungen von Luther und Schielow, Luther und Rutter, Skrabal).

Es ist hier nicht der Ort, auf Grund der verschiedenen Theorien gekoppelter Reaktionen im einzelnen Fall zu prüfen, wie weit die Annahme von Eisenverbin-

Literatur S. B 433.

dungen als Reaktionsvermittler berechtigt erscheint, vielmehr soll hier nur eine Übersicht gegeben werden, welche hypothetischen Eisenverbindungen bisher angenommen wurden, wobei auch wegen der näheren Begründung auf die früheren Ausführungen zu verweisen ist.

Reaktionsvermittelnde Eisenverbindungen bei Oxydation von Ferrosalzen.

1. Reduktionsmittel (Induktor)	Oxydationsmittel (Aktor)	2. Reduktionsmittel (Akzeptor)	Angenommenes Zwischenprodukt	Autor
$Fe^{\cdot\cdot}$ od. $Fe(OH)_2$	O_2	—	$\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Fe^{\cdot\cdot}$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Fe(OH)_2$	Just[37, 38])
$Fe(OH)_2$	NO_3'	—		Baudisch[46, 50, 52, 65])
$Fe(OH)_2$	O_2	Arsenit	FeO_2, Fe_2O_4 oder $Fe{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$	Manchot, Glaser[29])
$Fe^{\cdot\cdot}$	MnO_4'	Weinsäure	Fe_2O_5	Manchot[32])
$Fe^{\cdot\cdot}$	MnO_4'	HCl	Fe_2O_5	Viele Autoren (s. S. B 14)
$Fe^{\cdot\cdot}$	Cr_2O_7''	HJ	Fe_2O_5	Manchot[32])
$Fe^{\cdot\cdot}$	H_2O_2	HJ	Fe_2O_5*)	Manchot, Wilhelms[30]) Manchot, Lehmann[64]) Goard, Rideal[57])
$Fe^{\cdot\cdot}$	ClO'	Weinsäure	FeO_3	Manchot[32])

Weitere gekoppelte Reaktionen siehe S. B 21.

Sieht man von den beiden ersten Reaktionen dieser Tabelle ab, von denen die eine (Just) sich auf kinetische Messungen, die zweite (Baudisch) sich auf qualitative Reaktionen stützt, so beziehen sich alle übrigen Angaben auf quantitative Versuche über gekoppelte Reaktionen. Bei den in Spalte 4 stehenden Zwischenprodukten ist nur für $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Fe(OH)_2$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Fe^{\cdot\cdot}$ die Annahme von Fe^{IV} notwendig; für FeO_2 und Fe_2O_5 kann man sowohl $Fe^{IV}O_2$ und $O_2\ Fe^{V}{-}O{-}Fe^{V}\ O_2$ wie auch $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Fe^{II}$ oder $Fe^{II}\cdot Fe^{VI}O_4$ und $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{>}Fe^{III}{-}O{-}Fe^{III}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$ annehmen; die letzte Formel wird von Engler[35]) befürwortet, während die übrigen Autoren die Frage nach der Wertigkeit des Eisens in den Zwischenverbindungen meist offen lassen. Selbst wenn man also das Auftreten reaktionsvermittelnder Eisenverbindungen für erwiesen hält, so ist damit noch nicht die Existenz von Fe^{IV} und Fe^{V} wahrscheinlich gemacht.

b) Fe^{IV} und Fe^{V} als Katalysatoren.

Wenn man die chemische Theorie der Katalyse gelten läßt, also die katalytische Wirkung auf die Bildung bestimmter Zwischenprodukte zurückführt, so erscheint die katalysierte Reaktion als eine gekoppelte Reaktion bei der das Zwischenprodukt dauernd wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, wie bereits früher (S. B 21) auseinandergesetzt wurde. Dementsprechend hat man auch bei den zahlreichen Katalysen durch Eisenverbindungen die Bildung derselben

*) Trotz verschiedenartigen Verlaufes der Reaktion unter wechselnden Bedingungen wird stets derselbe Reaktionsvermittler angenommen.

Reaktionsvermittler angenommen, die bei den gekoppelten Reaktionen erwähnt sind. Zu eindeutigen Ergebnissen ist man bisher nicht gekommen. Während z. B. van Bohnson und Robertson[55, 58]) bei der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 durch Eisensalze FeO_4'' (Ferration) als Reaktionsvermittler betrachten, nimmt Manchot[64]) diese Rolle für Fe_2O_5 in Anspruch. Im Abschnitt Katalyse werden die einzelnen Fälle, in denen man Verbindungen von Fe^{IV} oder Fe^{V} oder entsprechende Superoxyde zur Deutung der Erscheinungen herangezogen hat, näher besprochen werden.

2. Darstellung von Eisen-peroxyden.

Es sind einige Stoffe beschrieben worden, die man nach ihrer empirischen Zusammensetzung als Oxyde von Fe^{IV} betrachten könnte, deren Konstitution aber noch durchaus unsicher ist.

Pellini und Meneghini[41]) behandelten bei —50° bis —70° eine alkoholische Suspension von $Fe(OH)_2$ mit H_2O_2 von 30 % im Überschuß oder versetzten alkoholische Lösungen von $FeCl_2$ oder $FeCl_3$ mit viel H_2O_2*) und einer äquivalenten Menge KOH (in Alkohol) und erhielten in allen Fällen rote amorphe Niederschläge, die nach Waschen mit Alkohol und Äther auf 1 Fe etwa 1,6 bis 2 Atome O enthielten und die Reaktionen von Superoxyden, also von H_2O_2 zeigten; sie zersetzten sich unter Sauerstoffentwicklung mit Wasser und Säuren zu Ferrisalz, waren aber auch sonst sehr unbeständig. $Fe(OH)_3$ und H_2O_2 lieferten kein derartiges Produkt. Unter der — keineswegs gesicherten — Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der (unzersetzten) Verbindung $FeO_2 \cdot aq$ sei, käme eine Formel $O=Fe—O—O—Fe=O$ in Betracht, da $Fe^{IV}O_2$ nicht H_2O_2-Reaktion zeigen und $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!>\!Fe^{II}$ nicht aus $FeCl_3$ entstehen könnte.

Wenn eine Lösung von 1 Mol $Fe(NO_3)_3$ und 1—2 Molen $Sr(NO_3)_2$ trocken gedampft und der Rückstand in Sauerstoff unterhalb 600° bis zur vollständigen Abgabe aller Stickoxyde geglüht wird, oder wenn man $SrFeO_4$ mäßig an Luft glüht, entsteht nach Moeser und Borck[40, 39]) ein tiefschwarzer amorpher Stoff der Zusammensetzung $SrFeO_3$, der aber nicht SrO_2 enthält; in ähnlicher Weise kann auch $BaFeO_3$ hergestellt werden. Oberhalb 650° gibt $SrFeO_3$ O_2 ab, der jedoch bei 300° bis 400° teilweise wieder aufgenommen wird. Wasser und Säuren zersetzen unter Sauerstoffentwicklung. Die Stoffe sind ausgezeichnete Verbrennungskatalysatoren. Moeser und Borck[40]) betrachten sie als $R^{II}FeO_3$, also als Salze eines sauren Oxydes $Fe^{IV}O_2$.

Losana[59]) erhielt bei Umsetzung von $BaFeO_4$ mit $Fe(NO_3)_2$ einen Stoff, der sich ohne Zersetzung nicht trocknen ließ. Aus der Bestimmung von Fe zu aktivem Sauerstoff ergab sich angenähert die Formel $FeO_2 \cdot aq$, die man nach der Bildung als $Fe^{II}Fe^{VI}O_4$ deuten könnte. Ähnlich wurde aus $BaFeO_4$ und $Fe(NO_3)_3$ ein rotes zersetzliches Pulver erhalten, in dem das Verhältnis O : Fe = 2,18 bis 2,29 gefunden wurde, während es für ein Ferriferrat $Fe_2(FeO_4)_3 = Fe_5O_{12}$ 2,4 sein müßte. Eine Entscheidung, ob es sich hier um Ferrate oder um Peroxyde handelt, konnte bei der Zersetzlichkeit der Stoffe nicht getroffen werden.

*) Eine alkoholische Lösung von $FeCl_2$ färbte sich bei der angegebenen Temperatur durch konz. H_2O_2 allein tief rotbraun, blieb klar und zeigte stets geringe Gasentwicklung und Temperaturerhöhung; eine entsprechend behandelte $FeCl_3$-Lösung zeigt keine erkennbare Reaktion.

Literatur S. B 433.

Verbindungen des sechswertigen Eisens.

(A. Siemens-Göttingen.)

Eisensäure und ihre Salze (Ferrate).

Geschichtliches. In der Absicht, die den Manganaten und Permanganaten entsprechenden Eisenverbindungen herzustellen, ließ Fremy (1841)[5, 7, 12]) schmelzende Oxydationsmittel (KNO_3, K_2O_4, KOH) auf Eisen und Fe_2O_3 einwirken und fand, daß die beim Auslaugen der erkalteten Schmelze entstehende violettrote Lösung das Kaliumsalz einer Eisensäure, K_2FeO_4 — ein Analogon von K_2MnO_4 — enthielt; er wies nach, daß die — nicht beständige — Eisensäure sich von einem Oxyd $Fe^{VI}O_3$ ableitet. Die wichtigste der von Fremy benutzten Reaktionen — die „Verkalkung des Eisens durch schmelzenden Salpeter" — war, worauf ein Anonymus ([13a]) (Kopp?) alsbald hinwies, bereits 1702 von Stahl (nach Kopp[8])) beschrieben worden und auch die rote eisenhaltige Lösung hatte bereits 1802 Ekeberg[1]) beim Schmelzen eines eisenhaltigen Minerals mit KOH an der Luft beobachtet (siehe unten). In der Einwirkung von Chlor auf eine Aufschlemmung von $Fe(OH)_3$ in Kaliumhydroxydlösung fand Fremy ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Ferratlösungen auf nassem Wege. Auch gelang es ihm, K_2FeO_4 und $BaFeO_4$ in fester Form herzustellen und zu analysieren. Rose[10]) und D. Smith[11]) bestätigten alsbald seine Befunde. Etwa 60 Jahre später sind durchaus unbegründete Zweifel an der Existenz der Ferrate aufgetaucht (Knobloch[27])), die von Hoehnel[27]) widerlegt wurden.

Die elektrolytische Bildung von Ferratlösungen an einer Gußeisenanode in Alkalihydroxydlösung hat Poggendorff[4]) beobachtet. Wertvolle Aufklärungen über die elektrolytische Ferratgewinnung brachten später die Untersuchungen von Haber und Pick[28]), sowie von Grube und Gmelin[47]). Eine größere Anzahl von Ferraten ist neuerdings von Losana[59]) dargestellt und analysiert worden. Trotzdem sind unsere Kenntnisse dieser Verbindungen infolge ihrer Zersetzlichkeit noch ziemlich unvollkommen. Die freie Eisensäure konnte nicht gewonnen werden, weil sie schnell zerfällt, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt.

Bildung und Darstellung von Ferraten.

Bildungsweisen. Ferratbildung tritt ein, wenn man Fe_2O_3 mit KNO_3 (und KOH) schmilzt (Fremy[5, 7, 12]), Smith[11])); auch Kaliumperoxyd (Fremy) wirkt in gleicher Weise und ebenso KOH unter Luftzutritt, da unter diesen Umständen etwas Kaliumperoxyd gebildet wird (Fremy). Hiernach läßt sich auch eine ältere Beobachtung von Ekeberg[1]) deuten, der aus einer Gadolinitschmelze in KOH eine rote Lösung erhielt. Winderlich[44]) beobachtete bei der Zersetzung von käuflichem (eisenhaltigem) $KClO_3$ Ferratbildung.

Die bereits erwähnte Oxydation von Eisen durch KNO_3 zu Ferrat wird bei der Darstellung (1) besprochen werden. Mit den Natriumsalzen ($NaNO_3$, NaOH,

Literatur S. B 433.

Na_2CO_3 und ihren Gemischen) sowie mit $NaClO_3$ konnte Rosell[25]) keine Ferratbildung beobachten, wohl aber mit Na_2O_2 (vgl. Rolla und Salani[54])). Möglicherweise wird bei Anwendung von $NaNO_3$ primär gebildetes Ferrat durch Nitrit zerstört, wie auch bei Benutzung von Na_2O_2 das entstandene Ferrat zerstört wird, wenn man nicht für Abführung der beim Lösen auftretenden Wärme sorgt.

Auf nassem Wege kann Ferratbildung wegen der Unbeständigkeit der Eisensäure nur in alkalischer Lösung stattfinden. Rein chemisch erfolgt die Oxydation von Ferrihydroxyd in Gegenwart von Alkali durch Chlor (Fremy[5, 7, 12])) oder Brom (Hypobromit) (Bloxam[21]), Foster[20])), sowie Ozon [20a]), nicht jedoch durch Jod (Rosell[25])); (vgl. Darstellung (2a)), während elektrochemisch die Ferratbildung sowohl durch anodische Oxydation einer Ferritlösung (Haber und Pick[28])) wie durch unmittelbare anodische Lösung von Eisen in Alkalihydroxydlösung (Poggendorff[4])) erfolgen kann (vgl. Darstellung (2b)).

Darstellung von Ferraten.

1. Schmelzen von Kaliumnitrat mit Eisen.

Nach Fremy[12]) verfährt man zur Darstellung von K_2FeO_4 am besten so, daß man in einem schwach rotglühenden hessischen Tigel 1 Teil Eisenpulver zum Glühen kommen läßt und dann 2 Teile KNO_3 (vorher geschmolzen und gepulvert) zusetzt, worauf die Reaktion unter Verpuffung erfolgt. Trommsdorff[6]) und Wackenroder[9]) schütten in den leeren schwach rotglühenden Tiegel ein Gemisch von 1 Teil Fe und 2 Teilen KNO_3 und entfernen ihn sogleich aus dem Feuer, wenn die Reaktion an einer Stelle begonnen hat. Hofmann[18]) erhitzte (als Vorlesungsversuch) dasselbe Gemisch in einem Glaskölbchen; unter Erglühen und Funkensprühen setzt sich die Reaktion durch die ganze Masse fort. Moeser[26]) breitete das Gemisch auf einer Eisenplatte aus und entzündete an einer Stelle. Nach Retgers[23]) versagt dies Verfahren häufig, vermutlich wegen Nitritbildung. Nach Rosell[25]) ist es mit $NaNO_3$ nicht ausführbar. Die Schmelze wird nach völligem Erkalten ausgelaugt, wobei man eine tiefrote Lösung erhält, aus der durch Zusatz von viel KOH das feste K_2FeO_4 abgeschieden werden kann.

2. Darstellung von Ferraten in wäßriger Lösung.

a) Chemische Oxydation mit Chlor oder Brom. Eine Aufschlämmung von $Fe(OH)_3$ in konzentrierter KOH-Lösung wird mit Chlor behandelt, wobei sich eine rote Lösung bildet (Fremy[7, 12])). Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, weil er wieder Ferrat zerstört (Rose[10])). Überschüssiges $Fe(OH)_3$ kann die Ferratbildung unterdrücken (Wackenroder[9])); Rivot, Beudant und Daguin[13b]) fanden, daß Quarzpulver ähnlich wirkt und daß die bei der Reaktion eintretende Erwärmung auf 30° bis 40° günstig ist. Nach Merz[17]) leitet man das Chlor in eine etwa 38%ige Lösung von KOH, die mit $^1/_5$ ihres Volumens einer etwa 15%igen $FeCl_3$-Lösung versetzt ist; die Erwärmung darf nicht über 50° steigen. Bloxam[21]) bewirkt die Oxydation mit Brom unter schwachem Erwärmen, ebenso arbeitete Moeser[24, 26]), dessen genaue Vorschrift beim Kaliumsalz angegeben ist.

b) Elektrochemische Ferratbildung. Poggendorff[4]) fand, daß gewisse Gußeisensorten als Anode in verdünnter Kalilauge (1 KOH auf 4 Teile Wasser) beim Durchgang des elektrischen Stromes sich mit weinroter Farbe lösen, während bei Stahl und Schmiedeeisen eine Ferratbildung nur ganz kurze Zeit nach Stromschluß eintritt und alsbald wieder aufhört. Rose[10]) sowie später

---

Literatur S. B 433.

Haber und Pick[28]) haben die Poggendorffschen Angaben im wesentlichen bestätigt; die letzten fanden aber weiter, daß auch Stahl und Schmiedeeisen zur dauernden Ferratbildung kommen, wenn sie in *starker* Alkalilauge in geeigneter Weise angeregt werden, was dadurch geschieht, daß man die Eisenelektrode *längere* Zeit mit geringer Stromstärke anodisch polarisiert oder aber in Zeiträumen von einigen Sekunden abwechselnd zur Anode oder Kathode macht; beim Schmiedeeisen ist häufigerer Polwechsel erforderlich als beim Stahl. Die Stromausbeuten an Ferrat wachsen mit der Temperatur, der Konzentration des Alkalihydroxydes und dem Kohlegehalt des Eisens, überdies gibt NaOH günstigere Ausbeuten als KOH, was die folgende Tabelle (Zimmertemperatur) erkennen läßt.

Eisensorte	NaOH von d = 1,434		KOH von d = 1,510	
	Stromdichte Amp./qdm	Stromausbeute an Ferrat	Stromdichte Amp./qdm	Stromausbeute an Ferrat
Gußeisen	0,1	42,7%	0,1	37,0%
Stahl	0,1	24,6%	0,08	13,0%
Schmiedeeisen	0,12	11,0%	0,12	2,3%
Elektrolyteisen	—	—	0,12	3,2%

Nach längerer Ferratbildung ist die Eisenelektrode passiv, dunkel gefärbt und sehr widerstandsfähig gegen Rosten, demnach also wahrscheinlich von einer Oxydhaut bedeckt.

Eine wertvolle Ergänzung dieser Angaben bilden ausführliche Untersuchungen von Grube und Gmelin[47]), die hauptsächlich mit Elektrolyteisen in NaOH-Lösung arbeiteten und vor jedem Versuch die Eisenelektrode 10 Minuten kathodisch polarisierten. In Übereinstimmung mit Haber und Pick fanden sie (ohne Diaphragma) Steigerung der Stromausbeute mit der Temperatur bis 70° und der Laugenkonzentration; überdies zeigte sich bei 60° ein Optimum der Stromausbeute für die Stromdichte 1,33 Amp./qdm. Die auf die Zeiteinheit berechnete Stromausbeute nimmt ziemlich schnell ab, zum Teil durch kathodische Reduktion des Ferrates, zum Teil durch dessen Selbstzersetzung. Bei Anwendung eines Diaphragmas ließen sich die Ergebnisse verbessern, aber doch keine präparativ verwertbaren Konzentrationen erreichen. Wenn aber der Anode Wechselstrom überlagert wird, so kann eine erhebliche Steigerung der Stromausbeute und Ferratkonzentration erzielt werden, die von der Temperatur und dem Stärkeverhältnis des Gleich- und Wechselstromes abhängig ist. Für jede Gleichstromstärke und jede Temperatur gibt es eine optimale Wechselstromstärke. Während bei 60° der Wechselstrom nur wenig wirksam ist, kann man bei 30°—40° mit Wechselstrom-Gleichstromverhältnissen 2,5 : 1 bis 1,5 : 1 die Ausbeute um 100—200% steigern und erhebliche Konzentrationen erzielen, da bei dieser Temperatur die Zersetzung des Ferrats nur gering ist, so daß die Elektrolysendauer fast beliebig verlängert werden kann.

Für die präparative Herstellung von Natriumferratlösungen wird nach Grube und Gmelin[47]) in einem verschließbaren Gefäß mit Tondiaphragma und Eisenelektroden NaOH-Lösung von 40% bei 30° bis 40° mit 4 Amp. Gleich- und 6 Amp. Wechselstrom für 170 qcm Anodenfläche und 150 ccm Anodenraum elektrolysiert, wobei nach 2 Stunden eine 0,1-molare Ferratlösung (16 g/Liter) entsteht, aus der bei weiterer Elektrolyse festes Natriumsalz auskristallisiert, das aber seiner Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden kann. Haber und Pick[28]) wie auch Grube und Gmelin[47]) haben Potentialmessungen an Ferrat- und Ferritlösungen ausgeführt und die Theorie der Ferratbildung erörtert. Diese Fragen werden bei „Elektromotorisches Verhalten des Eisens", Teil A besprochen.

Literatur S. B 433.

3. Darstellung von anderen Ferraten.

Aus den nach einem der obigen Verfahren gewonnenen Alkaliferratlösungen lassen sich durch Umsetzung mit Erdalkali- oder Schwermetallsalzen die entsprechenden Ferrate erhalten. Andererseits läßt sich, wie Losana[59]) gezeigt hat, Bariumferrat durch Metallnitratlösungen in die entsprechenden Metallferrate überführen, doch versagt dies Verfahren bei $Tl^{\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$.

Eigenschaften der Ferrate.

Die von Fremy[7, 12]) aus seinen Analysen hergeleitete Auffassung, daß die Ferrate normale Salze einer zweibasischen Eisensäure $H_2Fe^{VI}O_4$ und demnach Analoga der Chromate und Manganate seien, wurde durch Untersuchungen von Rose[10]), D. Smith[11]) und de Mollins[19]) sowie zahlreiche spätere durchaus bestätigt. Insbesondere konnte Retgers[23]) zeigen, daß K_2FeO_4 nach Form und optischen Eigenschaften dem K_2SO_4 ähnlich ist und mit ihm sowie mit K_2SeO_4, K_2CrO_4, K_2MoO_4 — nicht aber mit K_2TeO_4 — Mischkristalle bildet.

Die zum Teil deutlich **kristallisierten Ferrate** sind — bei farblosem Kation — violettrot bis schwarzrot. In Wasser sind Alkali-, Ca-, Mg- und Zn-Ferrate löslich, wenig löslich ist das Strontiumsalz und sehr wenig löslich Barium- und Schwermetallsalze. Durch Laugen und gleichionige Salze wird die Löslichkeit vermindert; in Alkohol sind die Ferrate nicht löslich, so daß sie durch ihn ausgefällt werden können. Hierbei werden manche aber — wie Na-, Li-, Ca-, Mg-Salz — sofort zersetzt (Eidmann, Moeser[33])).

Ba- und Sr-Salz lassen sich unzersetzt entwässern; die meisten übrigen zerfallen schon bei mäßiger Temperaturerhöhung; einige Ferrate sind so zersetzlich, daß sie nicht getrocknet werden können. Nach Losana[59]) sind am beständigsten die Ferrate der zweiwertigen Metalle, viel zersetzlicher die der ein- und dreiwertigen Metalle. Einzelheiten siehe unten. Der Zerfall der Ferrate erfolgt unter Sauerstoffabgabe im Sinne der Gleichung $2\,Me_2FeO_4 = 2\,Me_2O + Fe_2O_3 + {}^3/_2\,O_2$. Einige Ferrate werden auch von Wasser, alle von Säuren — selbst CO_2 — zersetzt (Losana[59]) u. a.).

Die *freie Bildungsenergie* von FeO_4'' wurde von van Bohnson und Robertson[55]) zu 140 kcal berechnet, und zwar aus ihren Versuchen über die Katalyse von H_2O_2 durch Eisenverbindungen, bei denen FeO_4'' der wirksame Zwischenstoff sein soll (vgl. Katalyse).

Ferratlösungen sind tiefrot bis violettrot gefärbt. Die *Absorptionsspektren* von Kaliumferratlösungen wurden von Hardtmann[63]) gemessen (vgl. auch die Zeichnung von Bohnson und Robertson[55])). In Fig. B 136 ist die Absorptionskurve für K_2FeO_4 mit denen der dem Ferrat ähnlichen Salze $KMnO_4$ und K_2CrO_4 zusammengestellt. Für die Lösungen des K_2FeO_4 ergibt sich eine Absorptionskurve, die außer einer breiten Bande im sichtbaren Teil des Spektrums eine zweite im Ultraviolett wegen der ziemlich starken Endabsorption nur andeutungsweise zeigt. Eine Ähnlichkeit der Kurven des $KMnO_4$ und auch des K_2CrO_4, deren Extinktion beträchtlich weiter im kurzwelligen Spektralgebiet liegt, mit der des K_2FeO_4 ist unverkennbar. Nach Baschieri[36]) sind die Absorptionsspektra von K_2FeO_4, Na_2FeO_4 und von schwach sauren $BaFeO_4$-Lösungen identisch.

Neutrale und alkalische Ferratlösungen *zersetzen sich* in der Kälte langsam, viel schneller in der Hitze; OH'-Ion wirkt aber stabilisierend. Bei der Zersetzung scheidet sich unter Sauerstoffentwicklung ein Teil des $Fe(OH)_3$ als Niederschlag

Literatur S. B 433.

ab, ein Teil bleibt als Ferrit gelöst (Haber, Pick[28])); das abgeschiedene $Fe(OH)_3$ sowie andere pulverige Stoffe (Quarz) befördern die Zersetzung (Fremy[12]), Rivot[13b])). Durch starke Säuren werden Ferrate sofort unter Bildung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und freiem Sauerstoff zersetzt; in ganz verdünnten sauren Lösungen scheint das FeO_4''-Ion eine Zeitlang haltbar zu sein (Baschieri[36])). Ferrate wirken als starke Oxydationsmittel, indem sie z. B. SO_3'' in SO_4'', Cl' in Chlor überführen, aus KJ Jod abscheiden usw.; doch verläuft, wie de Mollins[19]) zeigte, die Einwirkung von Ferrat auf Oxalsäure oder saure Ferrosalzlösung nicht quantitativ, indem stets freier Sauerstoff entweicht.

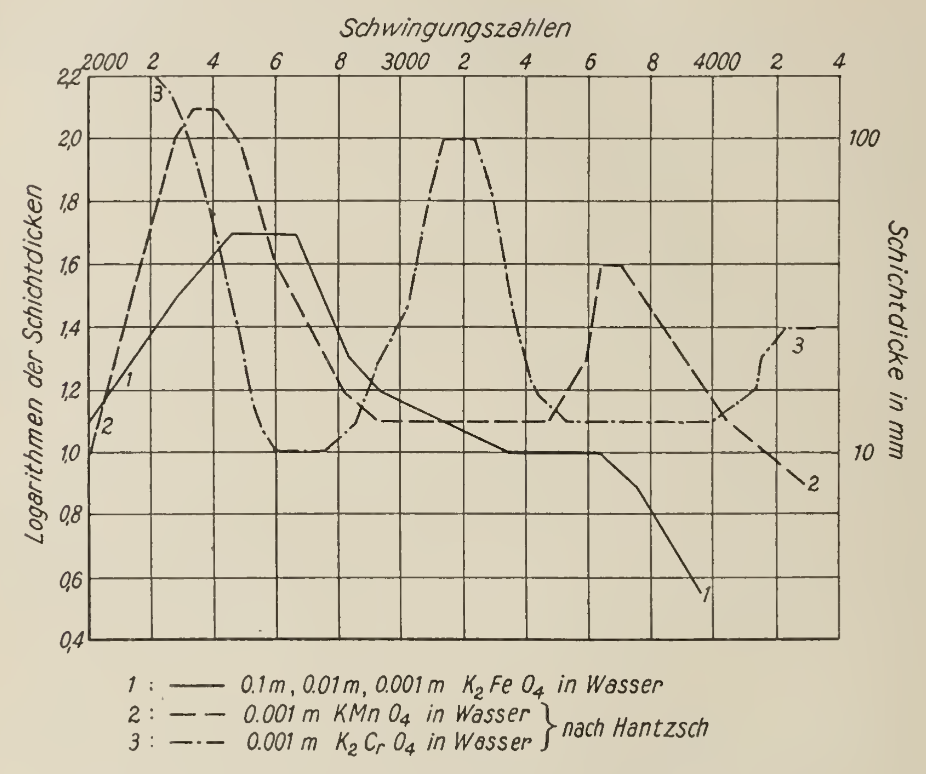


Fig. B. 136. Ultraviolettabsorption von K_2FeO_4-Lösungen.

Einige Angaben technischer Natur über die Rolle von Ferraten in der Eisenhüttentechnik (Gawalowski[45])), über ihre Anwendung in der Wasserreinigung (Gawalowski, Overhoff[42])) und als Kontaktmaterial bei der Ammoniaksynthese (Collett[56])) scheinen wissenschaftlich kaum begründet zu sein.

Die einzelnen Ferrate.

Natriumferrat Na_2FeO_4. Nachdem Fremy[12]) eine Lösung des Salzes aus alkalischer $Fe(OH)_3$-Suspension und Chlor dargestellt hatte, zeigte Rosell[25]), daß hier die Schmelzverfahren mit $NaNO_3$, NaOH, $NaClO_3$ nicht zum Ziele führen, während er mit Na_2O_2 Ferratlösungen erhielt, wenn er die Schmelze mit Eis behandelte, um die ferratzerstörende Wärmeentwicklung zu vermeiden. Das feste Salz haben Grube und Gmelin[47]) bei anodischer Auflösung von Fe in NaOH unter den oben angegebenen Bedingungen in schwarzvioletten Kristallen erhalten, die nicht ohne Zersetzung zu trocknen waren.

Literatur S. B 433.

Ob die von Wallace und Fleck[49]) beim Schmelzen von Eisen mit NaOH oder NaOH + 5% Na_2O_2 unterhalb 700° erhaltenen Kristalle, denen sie die Formel $Na_3Fe_5O_9$ und $Na_2Fe_3O_6$ erteilen und die auch gegen Säuren verhältnismäßig beständig sind, zu den Ferraten in Beziehungen stehen, ist nicht ersichtlich.

Kaliumferrat K_2FeO_4. Bildung und Darstellung von Kaliumferrat durch schmelzende Oxydationsmittel (Fremy[5,7,12]), Smith[11]), Wackenroder[9]), Trommsdorff[6]), Hofmann[18]), Moeser[26]), Winderlich[44])) sowie in Lösung durch Chlor (Fremy[12]), Merz[17])) oder Brom (Bloxam[21]), Foster[20])) und durch anodische Lösung von Eisen in Kaliumhydroxyd (Poggendorff[4]), Rose[10]), Haber und Pick[28]), Grube und Gmelin[47])) sind bereits oben beschrieben worden. Aus den hinreichend konzentrierten Lösungen kann das feste Salz durch KOH gefällt werden. Eine Vorschrift zur Darstellung der reinen Verbindung von Moeser[26]) möge hier folgen. 80—90 g (zwischen Filtrierpapier getrocknetes) $Fe(OH)_3$ werden mit 100 g Wasser und 50 g KOH angerührt und die Mischung langsam mit 50 g Brom versetzt. Dann sättigt man mit KOH und setzt noch weitere 20 g von diesem zu, erwärmt auf 50° bis 60°, worauf sich das Ferrat abscheidet; es wird nach Trocknen auf Ton mit Alkohol von 96 % behandelt, nochmals in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt.

Kaliumferrat bildet nach Retgers[23]) schwarzrote spitze Pyramiden oder Säulchen mit pyramidaler Zuspitzung, schwach doppelbrechend, isomorph mit der K_2SO_4-Reihe (Mischkristallbildung) und daher wahrscheinlich rhombisch (pseudohexagonal). Über das chemische Verhalten macht Moeser[26]) die folgenden Angaben: Das Salz hält sich einige Zeit an der Luft, lange im geschlossenen Gefäß. Es löst sich in Wasser, nicht aber in Äther, Chloroform oder Alkohol. Beim Erhitzen auf 250° zersetzt es sich unter Abgabe von Ozon zu grünlichem Kaliumferrit. Alkohol mit weniger als 20 % Wasser wirkt nicht zersetzend. Die konzentrierten wäßrigen Lösungen zerfallen schnell, verdünnte sind länger haltbar. Die Zersetzung wird durch die Hydroxyde und Carbonate, Chloride, Bromide, Nitrate und Hypochlorite der Alkalimetalle verzögert, durch $Mg^{··}$-, $Ca^{··}$-, $Sr^{··}$-Salze, Metalle, Metalloxyde und -peroxyde sowie organische Stoffe beschleunigt. Sofort zersetzend wirken Säuren, auch CO_2. Ammoniak wird zu N_2 in der Kälte oxydiert (Unterschied gegen $KMnO_4$); H_2S gibt einen Niederschlag von FeS und S, bei Ferratüberschuß scheidet sich $Fe(OH)_3$ aus und H_2S wird zu H_2SO_4 oxydiert. In alkalischer Lösung tritt mit H_2S eine schwarzgrüne Färbung ein.

Bariumferrat $BaFeO_4 \cdot H_2O$. Durch Fällen von Kaliumferratlösungen mit Bariumnitrat oder -chlorid erhielten Fremy[7, 12]), Wackenroder[9]), de Mollins[19]), Bloxam[21]) u. a. Bariumferrat; durch Einwirkung von NaOCl auf $Fe(OH)_3$ und $Ba(OH)_2$ bei 50° bis 60° gewann es Moeser[26]), aus Natriumferrat und Bariumchromat Rosell[25]).

Bariumferrat ist ein karmoisinroter, amorpher, in Wasser sehr wenig löslicher Stoff, der über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet seine Farbe nicht verändert. Es ist das beständigste Ferrat. Das darin enthaltene Wasser wird nach Smith[11, 13]) und Baschieri[36]) auch bei 100° nicht abgegeben, sondern entweicht nach Losana[59]) erst von 108° ab, wobei die Farbe nach Grün umschlägt. Bei 123° beginnt die Abgabe von Sauerstoff (Losana[59])). Von Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nach Baschieri[36]) kaum angegriffen, während Salz- und Salpetersäure es sofort zersetzen. Mit verdünnter Salzsäure soll unter Entwicklung von Chlor eine rote Lösung entstehen, die erst nach etwa 1 Tage völlig entfärbt ist*). Sehr verdünnte Salpetersäure wie auch Essig-, Oxal-, Ameisen-, Zitronen-

*) Dies widerspricht älteren Angaben (Moeser[26]).

Literatur S. B 433.

und Salicylsäure wirken ähnlich. Durch CO_2 wird eine wäßrige Suspension von $BaFeO_4$ zersetzt[36, 59]. Nach Moeser[26]) wird Bariumferrat durch konzentrierte Alkalilauge, der eine dem Barium äquivalente Menge von Alkalicarbonat zugesetzt ist, in $BaCO_3$ und das entsprechende Alkaliferrat zersetzt, das in Lösung bleibt, und (mit Ausnahme von Na_2FeO_4) daraus mit Alkohol gefällt werden kann.

Die weniger ausführlich untersuchten Ferrate sind nebst Darstellungsmethode und wichtigsten Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Formel	Darstellung	Eigenschaften	Autor
Li_2FeO_4	1	Nur in Lösung bekannt	Moeser[24, 26])
Rb_2FeO_4	1		Eidmann, Moeser[33])
Cs_2FeO_4	1		
$MgFeO_4$	1		
$CaFeO_4 \cdot 2H_2O$	2, 3	dunkel pomeranzengelb; Zers. b. 44°; leicht lösl.	Losana[59]), Bloxam[21])
$SrFeO_4 \cdot 2H_2O$	2, 4	dunkelrot, wenig lösl.; gibt bei 52° alles H_2O ab; Zers. b. 68°	Losana[59]) Eidmann, Moeser[33])
Ag_2FeO_4	2	schwarzrotes Pulver, sehr zersetzl.	Losana[59])
$CuFeO_4 \cdot H_2O$	2	dunkelgrün, Zers. b. 50°, wenig lösl.	,,
$PbFeO_4$	2	bräunlich rot; Zers. b. 40°, wenig lösl.	,,
$ZnFeO_4$	2	rot, leicht lösl.; Zers. b. 30°	,,
$NiFeO_4$	2	grünlich-grau, wenig lösl., Zers. b. 30°	,,
$CoFeO_4$	2	violettrot, wenig lösl., Zers. b. 25°	,,
$Fe^{II}Fe^{VI}O_4$	2	waren nur im feuchten Zustande zu erhalten, weil sie sich beim Trocknen zersetzen	,,
$Fe^{III}(FeO_4)_3$	2		,,
$Al_2(FeO_4)_3$	2		,,
$Th(FeO_4)_2$	2		,,

Darst. 1: Umsetzung von $BaFeO_4$ mit ROH/R_2CO_3-Gemischen (s. oben) oder von $SrFeO_4$ mit Alkalisulfat, -carbonat oder -oxalat.
Darst. 2: Umsetzung von $BaFeO_4$ mit $Me^{II}(NO_3)_2$.
Darst. 3: Erhitzen von $FeCl_3$-Lösung mit Chlorkalklösung; diese Angabe von Bloxam[21]) soll nach Moeser[26]) irrtümlich sein; die Rotfärbung war durch Mn bedingt.
Darst. 4: Umsetzung von K_2FeO_4 mit $SrBr_2$.

Übereisensäure?

Die Analogie der Ferrate mit den Manganaten legt den Gedanken an Perferrate nahe. Fremy[12]) und Smith[11]) glaubten auch Andeutungen für die Existenz einer weiteren Eisensäure gefunden zu haben, doch hat Smith[13]) später seine — durch einen Mangangehalt des Eisens bedingten — Angaben zurückgenommen. Neuerdings beschrieb Goralewitsch[61]) mit großer Bestimmtheit Perferrate R_2FeO_5, die durch Schmelzen von Fe_2O_3 mit KOH und $KClO_3$ entstehen sollten, ferner eine farblose Lösung der freien Säure und deren flüchtiges Anhydrid FeO_4; seine Angaben sind mit allgemeinen Erfahrungen so sehr im Widerspruch, daß sie der Nachprüfung bedürfen.

Literatur S. B 433.

Literatur für Fe^{IV}, Fe^{V} und Fe^{VI} (Ferrate).

1802.

1) Ekeberg, Kongl. Vetenskap. Academiens nya Handlingar **23**, 68; Scherers J. **9**, 597; J. B. Berz. **24**, 125 (1845).

1818.

2) Thénard, Ann. Chim. Phys. **9**, 94, 314, 441.

1832.

3) Becquerel, Ann. Chim. Phys. **51**, 101.

1841.

4) Poggendorff, Pogg. Ann. **54**, 371.
5) Fremy, C. r. **12**, 23; Lieb. Ann. **40**, 261.

1842.

6) Trommsdorff, Arch. Pharm. [2] **29**, 103.
7) Fremy, C. r. **14**, 442; Lieb. Ann. **44**, 254; J. pr. Ch. [1] **26**, 108.

1843.

8) Kopp, Geschichte der Chemie. Braunschweig I, 192.
9) Wackenroder, Arch. Pharm. [2] **33**, 41.
10) H. Rose, Pogg. Ann. **59**, 315.
11) J. D. Smith, Phil. Mag. [3] **23**, 217; Mem. chem. Soc. **1**, 240; **2**, 25 (1845); Ann. chim. phys. [3] **10**, 120 (1844).

1844.

12) Fremy, Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 361.
13) J. D. Smith, Phil. Mag. [3] **24**, 498.
13a) Anonym: Pogg. Ann. **62**, 288; J. pr. Chem. **32**, 448.

1853.

13b) Rivot, Beudant, Daguin, Ann. Min. [5] **4**, 221; C. r. **37**, 126; J. B. **1853**, 630.

1858.

14) Schönbein, J. pr. Ch. [1] **75**, 108.

1860.

15) Schönbein, J. pr. Ch. [1] **79**, 65.

1866.

16) Weltzien, C. r. **62**, 640, 757; Lieb. Ann. **138**, 129.

1867.

17) Merz, J. pr. Ch. [1] **101**, 268.

1869.

18) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **2**, 239.

1871.

19) de Mollins, Bl. Soc. chim. [2] **16**, 246; Ber. chem. Ges. **4**, 626.

1879.

20) Foster, J. chem. Soc. **35**, 119; Ber. chem. Ges. **12**, 135, 846.

1882.

20a) Mailfert, C. r. **94**, 860, 1186.

1886.

21) Bloxam, Chem. N. **54**, 43.

1888.

22) Zirnité, Chemiker-Ztg. **12**, 355.

1892.

23) Retgers, Z. phys. Ch. **10**, 529.

1895.

24) Moeser, Arch. Pharm. 233, 521.
25) Rosell, J. Am. chem. Soc. **17**, 760.

1897.

26) Moeser, J. pr. Ch. [2] **56**, 425.

1899.

27) Knobloch, Pharm. Ztg. **44**, 780; Hoehnel, ebenda **44**, 799.

1900.

28) Haber, Pick, Z. Elektroch. **7**, 215, 713.

1901.

29) Manchot, Glaser, Z. anorg. Ch. **27**, 420.
30) Manchot, Wilhelms, Ber. chem. Ges. **34**, II, 2479.
31) Brode, Z. phys. Ch. **37**, 257.

1902.

32) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 93, 105.

1903.

33) Eidmann, Moeser, Ber. chem. Ges. **36**, II, 2290.
34) Luther, Schilow, Z. phys. Ch. **46**, 777.

1904.

35) Engler, Weissberg, Krit. Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation. Braunschweig, S. 38, 104—106.

1906.

36) Baschieri, Gazz. chim. it. **36** II, 282.

1907.

37) Just, Ber. chem. Ges. **40**, III, 3695.

1908.

38) Just, Z. phys. Ch. **63**, 385.
39) Borck, Diss. Gießen.

1909.

40) Moeser, Borck, Ber. chem. Ges. **42**, IV, 4279.
41) Pellini, Meneghini, Gazz. chim. it. **39**, I, 381; Z. anorg. Ch. **62**, 203.

1914.

42) Gawalowski, Overhoff, D. R. P. 319 436, Kl. 85b vom 17. VII.

1917.

43) E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen. Dresden-Leipzig S. 79, 80, 146,174 291—294.
44) Winderlich, Z. phys.-chem. Unterricht **30**, 148.

1919.

45) Gawalowski, Chem.-Techn. Ind. Nr. 10, 1.
46) Baudisch, Ber. chem. Ges. **52**, I, 40.

1920.

47) Grube, Gmelin, Z. Elektroch. **26**, 153, 459.
48) v. Bertalan, Z. phys. Ch. **95**, 328.

1921.

49) Wallace, Fleck, J. chem. Soc. **119**, II, 1839.
50) Baudisch, Ber. chem. Ges. **54**, I, 406.
51) van Bohnson, J. phys. Chem. **25**, 19.

1922.

52) Baudisch, Bass, Ber. chem. Ges. **55**, II, 2698.
53) Duclaux, Bl. Soc. chim. [4] **31**, 961.
54) Rolla, Salani, Gazz. chim. it. **52**, II, 286.

1923.

55) van Bohnson, Robertson, J. Am. chem. Soc. **45**, II, 2493, 2512.
56) Collett, Franz. Pat. 570571 vom 5. IX.

1924.

57) Goard, Rideal, Pr. Royal Soc. Lond. A. **105**, 148.

1925.

58) Robertson, J. Am. chem. Soc. **47**, 1299.
59) Losana, Gazz. chim. it. **55**, 468.

1926.

60) Walton, Christensen, J. Am. chem. Soc. **48**, 2083.

1927.

61) Goralewitsch, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **58**, 1129.
62) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **457**, 1.

1928.

63) Hardtmann, Diss. Leipzig.
64) Manchot, Lehmann, Lieb. Ann. **460**, 179.

1929.

65) Baudisch, Ber. chem Ges. **62**, 2699, 2706.

Carbonyle und Nitrosyle des Eisens.

(I. Koppel-Berlin.)

Eisencarbonyle.

Geschichte.

Nach der Entdeckung des Nickelcarbonyls war es naheliegend, auch beim Eisen eine ähnliche Verbindung zu suchen; die ersten Bemühungen in dieser Richtung blieben erfolglos (Mond, Quincke[1]); aber am 15. Juni 1891 konnte Berthelot[4]) über die Bildung einer flüchtigen Verbindung aus Eisen und CO berichten und 14 Tage später veröffentlichten Mond und Quincke[1]) Versuche, aus denen sich die Existenz eines Eisencarbonyls ergab, dessen Reindarstellung und Analyse kurze Zeit darauf Mond und Langer[2]) durchführen konnten. Sie fanden für das flüchtige Carbonyl die Formel $Fe(CO)_5$ und beobachteten auch dessen Umwandlung in $Fe_2(CO)_9$ im Licht, wenngleich sie diese Verbindung falsch formulierten. Ausführliche Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von $Fe(CO)_5$ wurden von Dewar und Jones[14, 15]) ausgeführt, welche hierbei die Umwandlung durch Licht in $Fe_2(CO)_9$ genauer behandelten und dessen Überführung in $Fe(CO)_4$ auffanden. Die Existenz eines flüchtigen Eisencarbonyls lieferte eine befriedigende Erklärung für die vielfach beobachtete Bildung flüchtiger Eisenverbindungen bei Einwirkung technischer kohlenoxydhaltiger Gase auf Eisen (siehe Bildung). Solche Wahrnehmungen (1916) sowie das störende Auftreten des Eisencarbonyls bei der Methanolsynthese aus CO und H_2 gaben 1922 der Industrie Veranlassung, sich mit diesem Stoff zu beschäftigen; und als 1924 festgestellt wurde, daß $Fe(CO)_5$ befähigt ist, den zum „Klopfen" in Motoren neigenden Benzinen diese Eigenschaft zu nehmen, fand es als „Klopffeind" Verwendung, und es wurden Verfahren zur Erzeugung in größerem Maßstabe ausgebildet (Mittasch[80])). Hierdurch wurde der Stoff leicht zugänglich und alsbald begannen genauere Untersuchungen der Eisencarbonyle, die bemerkenswerte Erfolge erzielten. Es wurden nicht nur unsere Kenntnisse von den Eigenschaften dieser merkwürdigen Stoffgruppe erweitert, sondern es konnten auch zahlreiche Abkömmlinge der Eisencarbonyle hergestellt werden, die Aufschlüsse über die Konstitution zu liefern versprechen.

Eisenpentacarbonyl, $Fe(CO)_5$.

Bildung und Vorkommen. Für das $Fe(CO)_5$ kennt man bisher nur eine Bildungsweise, die unmittelbare Vereinigung von metallischem Eisen mit Kohlenoxyd. Bald nachdem Berthelot[4]) und Mond und Quincke[1]) diese Reaktion absichtlich durchgeführt hatten, berichteten Roscoe und Scudder[3]) von einem Wassergas, das nach Aufbewahrung in einer Stahlflasche unter 8 Atm. mit leuch-

Literatur S. B 460.

tender Flamme brannte und dabei Fe_2O_3 absetzte, was sie durch Carbonylbildung erklärten. Ähnliche Beobachtungen wurden mitgeteilt von van Breukeleveen und ter Horst[13]), während man 1916 in einem Laboratorium der B. A. S. F. aus einer älteren mit Wassergas gefüllten Bombe etwa ½ l $Fe(CO)_5$ entnehmen konnte (Mittasch[80])). Moser[24]) fand in Bomben mit CO-haltigem Wasserstoff bis zu 3,3 Gewichtsprozent $Fe(CO)_5$. In einem Leuchtgas, das beim Brennen Fe_2O_3 absetzte, vermutete Guntz[7]) das Carbonyl (vgl. auch Parker[78])), und Bunte und Terres[27]) beobachteten dessen Bildung in den mit Steinkohlengas gefüllten Druckbehältern der Eisenbahnwagen und untersuchten die näheren Umstände seines Entstehens. Garnier[5]) führte das Auftreten von leuchtend brennendem Kohlenoxyd an einem mit Holzkohle betriebenen Hochofen bei kaltem Gang auf die Bildung von Eisencarbonyl zurück; Simmersbach[22]) vermutete dessen Bildung auch in Koksöfen, während Spurrier[26]) einen Anflug von Fe_2O_3 auf weißen Tonwaren beim Brennen in eisenhaltigen Carborundkapseln gleichfalls durch $Fe(CO)_5$-Bildung erklärte; ob es sich in den drei letzten Fällen, wo höhere Temperaturen anzunehmen sind, tatsächlich um $Fe(CO)_5$ handelt, dürfte zweifelhaft sein (vgl. auch Mond[6]).

Darstellung im Laboratorium.

Als Ausgangsmaterial für die Carbonylherstellung benutzten Mond und Langer[2]) ein aus Ferrooxalat gewonnenes, sehr feinkörniges Eisen. Das Ferrooxalat wird heiß gefällt, bei 120° getrocknet, dann bei sehr mäßiger Temperatur reduziert; ohne Luftzutritt wird das Metall mit Wasser ausgekocht, getrocknet, wieder bei 300° mit H_2 behandelt und nach Abkühlung unter CO bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei langsame Bildung der Verbindung stattfindet; nach 24 Stunden wird das entstandene Carbonyl abdestilliert und die Behandlung des Metalles mit CO mehrfach wiederholt. Dies Verfahren liefert auf 100 g Eisen jedesmal etwa 1 g Carbonyl, ist also unergiebig und zeitraubend; es konnte durch Steigerung des Druckes auf 10 Atm. nicht verbessert werden. Dewar und Jones[14]) arbeiteten in derselben Weise; sie stellten die Angabe eines verbesserten Verfahrens in Aussicht, doch scheint dessen Veröffentlichung nicht erfolgt zu sein. Eine etwas ausführlichere Untersuchung der Mond-Langerschen Arbeitsweise führte Stoffel[20, 21]) durch;

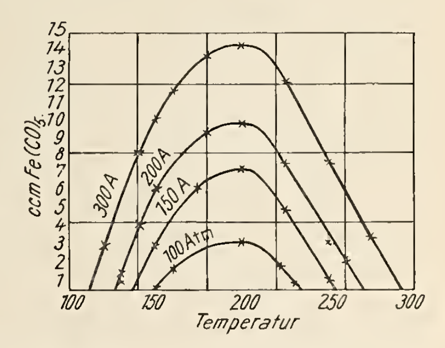


Fig. B. 137. Einfluß des Druckes auf die Bildungsgeschwindigkeit von $Fe(CO)_5$.

er stellte fest, daß die Aufnahme von CO bis etwa 50° bei konstantem Druck zuerst ziemlich schnell vor sich geht, dann aber immer mehr abnimmt; aus Versuchen über die Adsorption von $Fe(CO)_5$ an Eisen war zu schließen, daß der Fortschritt der Reaktion durch die am Metall adsorbierte Carbonylhaut gehindert wird, so daß nicht die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit sondern die Diffusion von CO durch diese sich allmählich verdickende Haut zeitbestimmend wird. Bei Änderung des Druckes p (in engen Grenzen) wurde angenäherte Proportionalität mit p^2 gefunden. Bei etwa 100° findet unter Atmosphärendruck keine Bildung des Carbonyls mehr statt. Die Bildungsgleichung des Carbonyls $Fe + 5\,CO \rightarrow Fe(CO)_5$ läßt nach bekannten Grundsätzen (siehe Gleichgewicht) erkennen, daß eine Zunahme des CO-Druckes die Bildung des Carbonyls begünstigen muß[20, 21]). In der Tat wurde dann auch von Mond, Hirtz, Cowap[18]), welche die Bildung

Literatur S. B 460.

der Metallcarbonyle unter hohem Druck näher untersuchten, als günstigste Bildungsbedingungen 150—250 Atm. und 180—220° (ohne alle Einzelheiten) angegeben. Als R. L. Mond und Wallis[28]) den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Bildungsgeschwindigkeit verfolgten, kamen sie zu den in Fig. B 137 dargestellten Ergebnissen. Die Bildungsgeschwindigkeit (= ccm flüssiges $Fe(CO)_5$/2 Stunden Versuchsdauer mit 30 g pyrophorischem Eisen) wächst demnach stets mit steigendem Druck.

Bildungsgeschwindigkeit von $Fe(CO)_5$ bei wechselndem Druck
(ccm $Fe(CO)_5$, flüss./2 Std. Versuchsdauer (30 g Fe))

	100	150	200	300 Atm.
t° = 150°	0,20	2,70	6,00	10,00
200°	2,90	7,00	9,75	—

Bei ~ 200° wächst die Bildungsgeschwindigkeit bei allen Drucken mit der Temperatur, sinkt aber oberhalb 200° erheblich, was wahrscheinlich durch das Eintreten der Reaktion $2\,CO \rightleftarrows C + CO_2$ bedingt ist (vgl. Zerfall und Gleichgewicht).

Technische Darstellung.

Die Verfahren zur Darstellung von $Fe(CO)_5$ in größerem Maßstabe sind von der B. A. S. F. und ihrer Rechtsnachfolgerin der I.-G.-Farbenindustrie-A.-G. durchgebildet und in deren Patenten beschrieben worden; zusammenfassend hat Mittasch[80]) darüber berichtet. Es werden durchweg hohe Drucke von etwa 50 bis 200 Atm. benutzt. Hierdurch wird eine günstigere Gleichgewichtslage erzielt, die es wiederum ermöglicht, durch erhöhte Temperatur (bis etwa 200°) die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich zu steigern, indem dann die hohe CO-Konzentration den Zerfall des Carbonyls verhindert. Hemmend wirkt nach Mittasch[80]) auf die Carbonylbildung Sauerstoff sowohl als Oxydschicht auf dem Metall wie als Verunreinigung des Gases; ferner wird die Einwirkung des CO auf das Eisen erschwert, wie schon Stoffel (s. oben) fand, durch Adsorption des Carbonyls am Metall; auch Verunreinigungen, welche die Sinterung befördern, sowie Kohleabscheidungen aus dem CO vermindern die Bildungsgeschwindigkeit, womit übereinstimmt, daß Eisenspäne wegen ihrer geringen Oberfläche viel schlechtere Ausbeuten liefern als Eisenpulver. Umgekehrt wird durch einen feinverteilten Zusatz von Al_2O_3, welcher die Sinterung verhindert, die Carbonylbildung befördert. Katalytische Einflüsse sind wahrscheinlich vorhanden aber noch nicht näher beschrieben; Kontaktgifte konnten nicht aufgefunden werden. Beimengungen des CO, wie H_2 oder NH_3, erhöhen die Bildungsgeschwindigkeit des Carbonyls (s. unten), ebenso geringe Mengen von Schwefelverbindungen (COS) (Mittasch[80])).

a) Verfahren mit strömendem Gas.

Nach DRP. 447 130[43]) wird Eisenpulver, welches durch Reduktion von Fe_2O_3 bei niederer Temperatur mit H_2 hergestellt und in diesem erkaltet ist, unter 50 bis 200 Atm. bei 100—200° mit CO (oder mit CO-H_2-Gemischen, Wassergas u. dgl.) bei hoher Strömungsgeschwindigkeit behandelt; z. B. werden 500 g Fe (bei 500° reduziert) unter 100—150 Atm. in einem CO-Strom von 500 l/Std. (bezogen auf den Normalzustand) auf 180° erhitzt, wobei das abziehende Gas etwa 2% $Fe(CO)_5$ enthält; durch Kühlung wird das Carbonyl flüssig abgeschieden, während das Gas in den Erzeugungsapparat zurückkehrt. Eine sehr hohe Geschwindigkeit des Gasstromes ist nach [40]) und [50]) erforderlich, um die Konzentration des Carbonyls im Gase niedrig zu halten, damit dessen Adsorption am Metall verhindert wird

Literatur S. B 460.

(s. oben). Nach DRP. 447 523[61]) ist es günstig, den Gasstrom von oben nach unten durch das Metallpulver zu leiten. Um Störungen der Carbonylbildung durch Überhitzung zu vermeiden, muß für geeignete Temperaturregelung gesorgt werden[59]). Da die Bildung des Carbonyls exotherm verläuft, so kann auch bei erhöhter Bildungsgeschwindigkeit die Gefahr einer örtlichen Überhitzung eintreten; dieser beugt man (nach [46]) und [47])) dadurch vor, daß man durch Druck- oder Temperaturänderung die Bildungsgeschwindigkeit regelt, indem man z. B. die Reaktion bei relativ niederem Druck beginnen läßt und ihn steigert, wenn infolge sekundärer Einflüsse ein Nachlassen der Reaktionsgeschwindigkeit sich bemerkbar macht. Für die Abscheidung des gebildeten Carbonyls aus dem Gas ist es nach [34]), [51]) und [76]) günstig, wenn das nicht entspannte Gas gekühlt wird (eventuell im Wärmeaustausch mit Frischgas), weil dadurch einer Zersetzung bei der Entspannung infolge Gleichgewichtsverschiebung vorgebeugt wird.

An Stelle des aus reinem Eisenoxyd hergestellten feinen Eisenpulvers lassen sich auch mit Vorteil (nach [38])) gröbere Materialien verwenden, z. B. bei 500° mit H_2 reduzierte Kiesabbrände, die in Stücken von Walnuß- bis Erbsengröße benutzt werden. Die Carbonylbildung wird günstig beeinflußt[43, 99a, 80]), wenn das Eisen gewisse feinverteilte Zusätze (Al_2O_3, Bi, Ni) enthält, die das Zusammensintern (Oberflächenverkleinerung) verhindern. Eine Verminderung der Bildungsgeschwindigkeit kann durch erneute Reduktion mit H_2[38]) aufgehoben werden; hieraus ist es vielleicht zu verstehen, daß ein H_2- oder NH_3-haltiges CO günstiger arbeitet als das reine Gas[35, 80]). — Ein Verfahren zur Aufarbeitung des Rückstandes in den Herstellungsapparaten durch Herausblasen des Pulvers und poröser Teile mit indifferenten Gasen wird in DRP. 440 770[58]) beschrieben.

b) Verfahren mit ruhendem Gas.

Bei der Carbonylerzeugung mit ruhendem Gas, die wohl praktisch keine Bedeutung erlangt hat, ist es erforderlich, das gebildete $Fe(CO)_5$ vom Metall zu trennen; dies erfolgt durch Destillation, die man nach DRP. 436 369[57]) am besten unter vermindertem Druck ausführt; oder aber es wird[60, 49]) neben dem eigentlichen Reaktionsraum ein auf niederer Temperatur gehaltenes Kondensationsgefäß angeordnet, in dem die Abscheidung des Produktes stattfindet.

Zur *Reinigung* von technischem Carbonyl wird Destillation unter Zusatz leicht siedender Stoffe (C_6H_6, Benzin) vorgeschlagen[63a]).

Physikalische Eigenschaften.

Molekulargewicht. Aus der Dampfdichte bei 140° (siedendes Xylol) fanden Mond und Langer[2]) ein Molekulargewicht von 190, während Dewar und Jones[14]) bei 78° und 100° normales Molekulargewicht (196) fanden, von 130° ab aber (nach Hofmanns Verfahren) zunehmenden Zerfall feststellten, wie die folgenden Zahlen zeigen:

t° C	130		141	155—160	179			
p mm Hg	136	325	261	274	249	334	406	574
Mol.-Gew.	190	190	173,2	140,4	80,8	80,8	88,4	91,2
Dissoziation in Prozenten	0,8	0,8	3,3	9,9	35,6	35,6	30,2	28,8

Diese und weitere Versuche nach dem Victor-Meyer-Verfahren lassen Zunahme der Dissoziation mit steigender Temperatur und fallendem Druck erkennen; CO vermindert die Dissoziation, die bei etwa 200° vollständig wird. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob die angegebenen Dissoziationsgrade Gleichgewichtswerten entsprechen. Lucas und Neukirch (nach Mittasch[80])) erhielten 196—200

Literatur S. B 460.

ohne Temperaturangabe. Nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol ergab sich normales Molekulargewicht (Dewar Jones[14]).

Kristallform. Das flüssige $Fe(CO)_5$ erstarrt nach Mond und Langer[2]) zu Nadeln, die nach Brill[80]) dem monoklinen System angehören.

Die ***Farbe*** der Flüssigkeit ist nach Mond und Langer[2]) und Dewar und Jones[14]) schwach geblich, nach Armstrong[9]) und Mittasch[80]) fast wasserhell.

Dampfdichte siehe Molekulargewicht.

Für die ***Dichte der Flüssigkeit*** liegen folgende Angaben vor: $d\,13{,}5^0 = 1{,}474$[8]); $d^{18}/_{18^0} = 1{,}4664$[2]); $d\,19^0 = 1{,}462$[19]); $d\,20{,}4^0 = 1{,}453$[80]); $d\,22^0 = 1{,}460$[8]); ferner

t^0 C	= —20	0	21,1	40	80	102,5
$d^t/_{4^0}$	= 1,53*)	1,494	1,457	1,433	1,351	1,310*) (Dewar, Jones[14])).

Vgl. auch kritische Daten. *) Extrapoliert.

Aus den letzten Zahlen ergibt sich die *Ausdehnung* β

von	0—21°	21—40°	40—60°	
$\beta \cdot 10^5$	= 121	128	142	im Mittel 138.

Die ***Oberflächenspannung*** bei 20° ist nach Lucas und Neukirch[80])

$$\gamma_{20} = 2{,}24 \text{ mg/mm} = 22{,}0 \text{ dyn/cm}$$

Die ***absolute Zähigkeit*** fanden Lucas und Neukirch[80]) zu

$$\eta_{20\cdot 2} \cdot 10^5 = 755 \text{ cm}^{-1}\text{ g sec}^{-1}.$$

Für den Dampf von $Fe(CO)_5$ ermittelten Trautz und Ludewigs[99]) aus Messungen an Gemischen mit H_2 oder CO bei 25° $\eta_{Dampf} = 8{,}9 \times 10^{-5} \pm 10\%$.

Für den ***Dampfdruck*** p haben Dewar und Jones[14]) die folgenden nach statischer Methode bestimmten Werte angegeben:

t^0 C	= —7	0	16,1	18,4	35,0	57,0	78,0	101,8	102,7
p mm Hg	= 14,0	16,0	25,9	28,2	52,0	133	311,2	736	764

Ebenfalls statisch sind die Zahlen von Eyber[93]) ermittelt:

t^0 C	= —15,03	—14,83	—0,51	+8,07	8,17	13,47	19,97
p mm Hg	= 2,30	2,34	6,25	10,72	10,84	14,85	21,57

Nach dynamischer Methode fanden Trautz und Badstübner[95]) (Auszug):

t^0 C	= 0	47,6	55,0	62,3	68,0	75,6	83,0	89,9	97,1	104,3
p mm Hg	= 6,32	88,1	123,1	168,2	210,7	282,2	368,8	468,7	595,1	748,1

Die Zahlen, die zu Eybers Werten passen, sind in Fig. B 138 dargestellt; zum Vergleich sind die Werte von Dewar und Jones hinzugefügt, sowie eine Messungsreihe der I.-G.-Farbenindustrie-A.-G., die anderweitig nicht veröffentlicht ist. Die Abweichungen der verschiedenen Ergebnisse sind nicht unbeträchtlich; nur bei mittleren Temperaturen stimmen Dewar und Jones mit Trautz und Badstübner überein. Die Werte der letzten lassen sich durch die Formel $\log p = 8{,}3098 - \frac{2050{,}7}{T}$ wiedergeben.

Für den ***Erstarrungspunkt*** (Schmelzpunkt) fanden Mond und Langer[2]) —21°, während Dewar und Jones[14]) —19,5° bis —20° angaben.

Der ***Siedepunkt*** ist bei 749 mm: 102,8°[2]), bei 764 mm: 102,7°[14]); Trautz und Badstübner[95]) fanden bei 760 mm: 104,6° (extrapol.); vgl. Dampfdruck.

Literatur S. B 460.

Für die ***kritischen Daten*** fanden Dewar und Jones[14]) $t_k = 285—288^0$, $p_k = 29{,}6$ Atm.; $d_k = 0{,}49$.

Kryoskopische Konstante: 7,6 ± 0,1 (Lucas, Neukirch[80])).

Ebullioskopische Konstante: 6,22 (bezogen auf 1000 g Lösungsmittel), berechnet aus dem Siedepunkt 104,6° und der mol. Verdampfungswärme 8926 cal (Trautz, Badstübner[95])).

Die *Wärmeleitzahl* des Dampfes berechneten Trautz und Ludewigs[99]) aus ihren Zähigkeitsmessungen (s. oben) zu $\lambda = 3{,}1 \times 10^{-5} \pm 10\%$ cal/cm. sec. Gr.

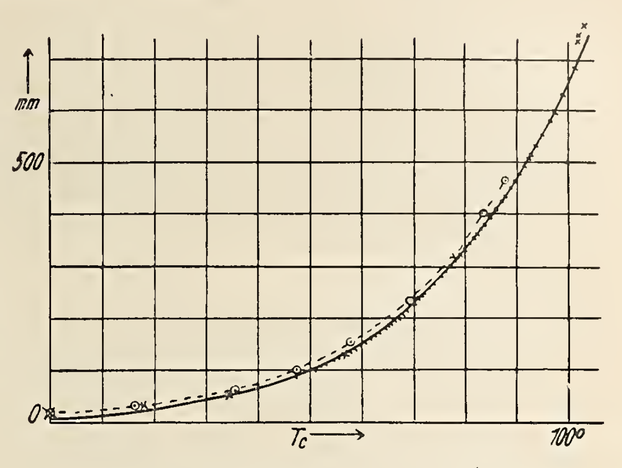


Fig. B 138. Dampfdruck von $Fe(CO)_5$.
——— Messungen von Trautz u. Badstübner.
⊙---⊙ „ „ I. G. Farbenind. A.G.
×—× „ „ Dewar u. Jones.

Spezifische Wärme (c) und ***Molekularwärme*** (C) sind von Trautz, Scheuermann, Zürn (nach [80]) und [77])) bestimmt worden; sie fanden für flüssiges Carbonyl bei 23° $c_p = 0{,}288$ und $C_p = 56{,}7$ cal/Mol; für den Dampf bei 23° $C_v = 43{,}4$, $C_p = 45{,}4$, bei 50° 51,9 cal/Mol. — Zwischen — 188° und — 78° bestimmte Dewar[23]) für festes Carbonyl c = 0,148.

Die ***Schmelzwärme*** ist 3,25 ± 0,04 kcal/Mol[80]).

Die ***Verdampfungswärme*** (L) haben Trautz und Badstübner[95]) aus ihrer oben angeführten Dampfdrucklinie berechnet; sie fanden als „mittlere" Verdampfungswärme zwischen 0° und 104,2° 9,38 kcal/Mol, während die Berechnung über Temperaturintervalle von 10° die folgenden „wahren" Verdampfungswärmen lieferte:

t° C =	23,8	52,5	63,0	73,5	82,7	92,0	103
L_w =	9,65	9,39	9,12	9,04	8,90	8,97	8,93 kcal/Mol.

Übereinstimmend berechnete Eyber[93]) aus seinen Werten zwischen — 14° und + 20° L = 9,58.

Der negative Temperaturkoeffizient der obigen Reihe wird durch den Verlauf der Molarwärmen (s. oben) bestätigt, während die aus den Dampfdruckwerten von Dewar und Jones in gleicher Weise berechneten Verdampfungswärmen einen Mittelwert L (0—103°) = 7,67 kcal/Mol und positiven Temperaturkoeffizienten ergaben.

Für den ***Brechungsindex*** gibt Gladstone[8]) die folgenden Werte an:

für die Linien	A	B	C(H_α)	D(Na)	E	F(H_β)	G
λ =	759,4	686,7	656,3	589,6	527,0	486,1	430,8 mm · 10^{-6}
n_{22} =	1,5026	1,5076	1,5096	1,5180	1,5289	—	—
$n_{13\cdot4}$ =	1,5071	—	—	1,5230	—	1,5446	1,5650

Später fanden Dewar und Jones[14]) $n_D^{22} = 1{,}519$ und $n_H^{22} = 1{,}528$ und schließlich Lucas und Neukirch[80]) $n_D^{18} = 1{,}517$.

Literatur S. B 460.

Aus Gladstones Zahlen ergibt sich die Molekularrefraktion für 22° und die H_α-(C-)-Linie $R = \frac{n-1}{d} \cdot M = 68,5$ und die Molekulardispersion $R(H_\gamma) - R(H_\alpha) = 6,6$.

Lichtabsorption. Eisenpentacarbonyl zeigt nach Dewar und Jones[15]) keine selektive Absorption. Drechsler[85]) hat die Lichtabsorption des $Fe(CO)_5$ in reinem Zustande und in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Das Beersche Gesetz wurde für Konzentrationsbereiche von 0,5—99% und verschiedene Schichtdicken gültig gefunden. Die Lichtabsorption erwies sich als völlig unabhängig vom Lösungsmittel, wie die folgende Tabelle zeigt, in der ε die dekadische Absorptionskonstante $\frac{\log I_0 - \log I}{dc}$, d = Schichtdicke in cm, c = Mole/l, λ = Wellenlänge; den Lösungsmitteln sind in Klammern ihre Dielektrizitätskonstanten zugefügt.

λ mμ	ε	ε-Werte für Lösungen in						
	$Fe(CO)_5$ rein	CCl_4 (2,25)	Benzol (2,29)	Toluol (2,37)	m-Xylol (2,38)	o-Xylol (2,57)	Chloroform (5,1)	Aceton (21,5)
600	0,031	0,033	0,031	0,032	0,032	0,032	0,032	0,033
580	0,047	0,047	0,048	0,046	0,048	0,047	0,048	0,049
560	0,074	0,076	0,078	0,077	0,077	0,077	0,077	0,076
540	0,129	0,127	0,129	0,128	0,127	0,130	0,129	0,125
520	0,217	0,224	0,230	0,224	0,225	0,223	0,224	0,222
500	0,392	0,402	0,403	0,405	0,398	0,406	0,397	0,392
480	0,760	0,776	0,782	0,779	0,781	0,776	0,763	0,780
436	—	5,58	5,55	5,55	5,56	5,59	5,45	5,45

Eine graphische Darstellung dieser ε-Werte bei Warburg, Negelein[81]). Weitere Messungen der Lichtabsorption, welche zeigen, daß bei kleinerem λ als $\sim$ 400 mμ eine außerordentlich starke Zunahme von ε stattfindet, sind von Hieber, Ries und Bader[103]) ausgeführt worden; ihre Kurve findet man in Fig. B 139 (bei $Fe(CO)_4X_2$). Aufnahmen des Absorptionsspektrums von $Fe(CO)_5$ als Dampf und in Lösung hat Eyber[93]) mitgeteilt.

Wenngleich das Lösungsmittel keinen Einfluß auf die Absorption ausübt, ist doch die Umwandlungsgeschwindigkeit von $Fe(CO)_5$ im Licht (s. S. B 447) in den Lösungsmitteln sehr verschieden und ohne erkennbare Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten; quantitative Messungen sind hierüber allerdings nicht ausgeführt (Drechsler[85])).

Die *elektromagnetische Rotation* ist von Perkin[11]) bestimmt worden.

$Fe(CO)_5$ ist ***diamagnetisch;*** seine Massensuszeptibilität bestimmte Oxley[19]) zu $\chi \cdot 10^7 = -4,00$; diese Zahl korrigierte Welo[48]) später auf —3,84; Freundlich und Cuy[30]) fanden $\chi \cdot 10^7 = -5,1$; Berkmann und Zocher[69]) $\chi \cdot 10^7 = -4,8$.

Die ***Adsorption*** des $Fe(CO)_5$-Dampfes an Eisenpulver ist von Stoffel[20, 21]) untersucht worden; für geringe Dampfkonzentrationen (bis etwa 3 Vol-%) und bis 40° aufwärts findet er Gültigkeit der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$; bei höherer Temperatur trat bereits Zersetzung des Carbonyls ein (s. S. B 443). Adsorption an Kohle, Al_2O_3 usw. vgl. auch [45, 55, 15]) sowie S. B 447.

Literatur S. B 460.

Die ***Löslichkeit*** von $Fe(CO)_5$ in Wasser ist sehr gering[80]), dagegen ist der Stoff erheblich löslich (zum Teil unbegrenzt mischbar) mit Alkohol, Äther, Benzin, Benzol, Aceton, Eisessig und anderen organischen Flüssigkeiten (Mond, Langer[2]), Mittasch[80])); beschränkt löslich in höheren aliphatischen Alkoholen[80]); in flüssigem NH_3 löst er sich nicht[86]).

Chemisches Verhalten.

Die ***Verbrennungswärme*** von $Fe(CO)_5$ beträgt $384{,}5 \pm 0{,}7$ kcal/Mol, woraus sich die ***Bildungswärme*** der Flüssigkeit bei konstantem Volumen zu $+\,54{,}2 \pm 0{,}7$ kcal/Mol ergibt (Mittasch[80])). Roth und Doepke[94]) fanden 54,5 kcal, wobei sie von einer Verbrennungswärme von 372,5 kcal und Thomsens Wert der Verbrennungswärme von CO ausgingen.

Thermischer Zerfall und Gleichgewicht der Reaktion $Fe + 5\,CO \rightleftarrows Fe(CO)_5$.

Der Zerfall von $Fe(CO)_5$-Dampf unter Abscheidung von Eisen zwischen etwa 170° und 300° ist vielfach beobachtet worden [1, 2, 15, 14, 79]); vgl. Teil A: Eisenspiegel.

Aus den angeführten Dampfdichten von Dewar und Jones[14]) ergibt sich, daß $Fe(CO)_5$-Dampf oberhalb 130° merklich, bei etwa 200° vollständig nach $Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5\,CO$ zerfällt; Stoffel[20, 21]) hat bereits bei 60° Zersetzung gefunden, doch sind Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht ausgeführt. Da andererseits die Bildung des Carbonyls bei einer Atmosphäre bis 60°, bei höherem Druck bis 200° stattfindet, so muß offenbar die Reaktion $Fe + 5\,CO \rightleftarrows Fe(CO)_5$ umkehrbar sein und ein entsprechendes Gleichgewicht bestehen, dessen Untersuchung aber wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit und wegen der Adsorption des Gases am Eisen sehr erschwert ist.

Betrachtet man — ohne Rücksicht auf die möglichen heterogenen Gleichgewichte — nur die Verhältnisse im Gas, so gilt $K = \frac{C_{Fe(CO)_5}}{C^5_{CO}}$, wonach eine Druckerhöhung des CO die Gleichgewichtsmenge an $Fe(CO)_5$ sehr erheblich steigern muß; andererseits wird wegen der positiven Bildungswärme bei zunehmender Temperatur K kleiner werden. Beide Folgerungen stimmen mit den bereits oben (S. B 439) angeführten „Dissoziationsgraden" überein, doch sind diese mit den folgenden „Gleichgewichtswerten" unvereinbar. Stoffel[20, 21]) hat die Gleichgewichtslage für einen Druck von 1 Atm. zu bestimmen versucht, indem er bei Bildung und Zerfall von Carbonyl dessen Gehalt im Gas feststellte, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch = 0 wurde.

t° C		=	60	70	80	90	100
$Fe(CO)_5$ in Vol.-%	bei Bildung	=	6,7	3,7	1,5	0,2	0,1
	bei Zerfall	=	13,8	11,3	4,9	0,6	0,2

Gleichgewicht war also höchstens bei 100° erreicht worden; unter Drucken bis 2 Atm. ließ sich nur der die Carbonylbildung begünstigende Einfluß erkennen.

Neuere Versuche Naumanns (bei Mittasch[80])), die Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, ließen — mit einer Ausnahme — bisher nur praktisch konstante Werte durch Zersetzung erreichen.

t° C =	60	80	160	200
CO-druck in Atm =	0,71	1,54	39,6	135,3
$Fe(CO)_5$ in Vol-% bei Gleichgew.	22,4	21,9	9	5,9

Literatur S. B 460.

Für die Bildung ergab sich bei 160° ein CO-Druck von 37,1 Atm. Die aus diesen Zahlen folgenden Gleichgewichtskonstanten stimmen mit den nach der Nernstschen Näherungsformel berechneten wenig überein.

Während $Fe(CO)_5$ unter Luft- und Lichtausschluß haltbar ist, wird es durch Licht in $Fe_2(CO)_9$ übergeführt, worüber Näheres S. B 447.

Über den langsamen Zerfall der Pyridinlösung bei 70—80° siehe Kunz und Kress[72]), sowie weiter unten S. B 458.

Chemische Reaktionen. An feuchter Luft wird $Fe(CO)_5$ zersetzt (Mond und Langer[2]), Dewar, Jones[14])). Der Dampf brennt an Luft unter Entwicklung eines dicken braunen Rauches von Fe_2O_3 (vgl. Wa. Ostwald[68])); eigentlich feuergefährlich ist die Flüssigkeit nicht, doch kann Selbstentzündung eintreten, wenn das Carbonyl mit heißen Körpern oder solchen von großer Oberfläche (Oxydpulver) in Berührung kommt; Gemische von Carbonyldampf mit Luft sind explosiv (Mittasch[80])).

Verdünnte wäßrige nicht oxydierende Säuren und Ammoniak greifen das Carbonyl bei Zimmertemperatur nicht an; dagegen wird es von konz. HNO_3, Cl- und Br-Wasser zerstört, von alkoholischen Laugen gelöst und zersetzt (Mond, Langer[2])); mit verdünntem H_2O_2 liefert es eine Kolloidlösung von Fe_2O_3 (Freundlich, Wosnessensky[31])). Über die Einwirkung von Gasen und von nichtwäßrigen Lösungen machen Dewar und Jones[14]) die folgenden Angaben. Chlorgas liefert mit $Fe(CO)_5$ unter Entwicklung von CO ein Gemisch von $FeCl_2$ und $FeCl_3$; Br und J reagieren ähnlich, aber sehr langsam (dies gilt nur bei Zutritt von H_2O, vgl. Hieber, Bader[82]) S. B 452); HCl oder HBr-Gas wirken nicht, HJ zersetzt, ebenso HCl und HBr in Chloroformlösung. Schwefel in CS_2 sowie NO reagieren nicht (vgl. aber S. B. 459); das Gleiche gilt für H_2S-Gas, während eine alkoholische Lösung Zersetzung bewirkt. H_2SO_4 in Äther oder CCl_4 liefert unter CO- und H_2-Entwicklung Ferrosalz; ähnlich verhält sich HNO_3. Von H_2O_2, $KMnO_4$ und $CuCl_2$ in Aceton wird $Fe(CO)_5$ völlig zersetzt (Hock, Stuhlmann[89])).

Die Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit starken Alkalien wird später besprochen (S. B 445).

Gewisse organische Stoffe werden von $Fe(CO)_5$ besonders in alkalischer Lösung reduziert, so $C_6H_5NO_2$ zu Anilin, Ketone zu Alkoholen, Benzil zu Benzoin[56, 80]); CCl_4 reagiert lebhaft nit $Fe(CO)_5$ unter Entwicklung von CO, $COCl_2$ und Bildung von $FeCl_3$[80]). Mit organischen Peroxyden setzt sich $Fe(CO)_5$ unter Erwärmung, CO-Entwicklung und Abscheidung von Fe_2O_3 um; diese Reaktion kann zum Nachweis von Peroxyden dienen[80]).

Beim Kochen von 3 Molen Acetylaceton mit 1 Mol $Fe(CO)_5$ entsteht nach Hieber[88]) — auch unter O_2-Ausschluß — Eisen(3)-acetylacetonat, aber nur etwa 40% der Theorie; erst bei größeren Überschüssen des Ketons wird die Umwandlung einigermaßen vollständig; hierbei wird weder H_2 noch CO entwickelt, dagegen treten hydroxylierte polychiononartige Stoffe auf. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht entsteht aus Eisencarbonyl und Acetylaceton gleichfalls Eisen(3)-acetylacetonat, daneben aber auch Eisen(2)-acetylacetonat; es werden hierbei reichliche Mengen H_2 und CO entwickelt, das letzte sogar quantitativ (Reihlen, Gruhl, v. Hessling[98])).

$Fe(CO)_5$ wirkt stark vergiftend auf die Oxydation von Phosphor mit Sauerstoff[106]).

Die Reaktionen des $Fe(CO)_5$, welche zu Additions- und Substitutionsprodukten führen, werden in einem besonderen Abschnitt (S. B 451 ff.) besprochen, ebenso die Konstitution (S. B 450).

Das ***physiologische Verhalten*** von $Fe(CO)_5$ ist nicht besonders charakteristisch. Spezifische Giftwirkungen wurden — auch bei der Herstellung im

Großen — nicht gefunden; doch ist zu beachten, daß es sich verhältnismäßig leicht unter Abgabe von CO zersetzt[80]).

$Fe(CO)_5$ und Alkalilösungen.

Die Einwirkung von wäßrigen oder alkoholischen Alkalihydroxydlösungen oder von Ammoniak auf $Fe(CO)_5$ ist von Freundlich in Gemeinschaft mit Cuy[30]) und Malchow[33]) eingehend untersucht worden, ohne daß es dabei gelungen wäre, die Reaktionsprodukte eindeutig aufzuklären.

Wird $Fe(CO)_5$ mit konzentriertem wäßrigen NaOH oder NH_4OH unter Luftausschluß längere Zeit erhitzt, so bildet sich eine braune Lösung, aus welcher der ursprüngliche Stoff durch Äther nicht mehr ausziehbar ist. Wird dann das Alkali durch $(NH_4)_2SO_4$ abgestumpft, die Lösung mit Äther überschichtet und auf 60° bis 70° erwärmt, so erhält man eine tiefrote Ätherlösung[30]). Zu dieser gelangt man auch[33]), wenn man 1 Mol $Fe(CO)_5$ in Alkohol mit 1 Mol Alkalialkoholat behandelt, die zuerst unter Wärmeentwicklung entstehende trübe rotbraune Lösung mit etwas Wasser versetzt, wobei sie klar rot wird, und dann mit Äther auszieht.

Aus derartigen roten Ätherlösungen, die übrigens auch bei ähnlicher Verarbeitung von $Fe_2(CO)_9$ und $Fe(CO)_4$ erhalten werden können, läßt sich auf verschiedenen Wegen $Fe(CO)_4$ gewinnen, das aber als solches nicht darin enthalten ist (vgl. S. B 449). Verdampfen der Lösung im Vakuum führt zu rotschwarzen amorphen Massen, die sich an der Luft unter Erwärmung oxydieren und in Wasser, Äther, Aceton rot lösen. Ihre nähere Untersuchung schien darauf zu deuten, daß die rote Verbindung das Hydrat eines Carbonyls — etwa $Fe(CO)_5 \cdot 2\,H_2O$ — sei[30, 33]). Später aber sind von Hieber und Becker [100, 105]) aus $Fe(CO)_4$ Verbindungen $Fe(CO)_3X$(X = Py, en, CH_3OH; s. S. B 456ff) aufgefunden worden, die wesentliche Züge des Freundlich-Malchowschen Reaktionsproduktes — Rotfärbung, Ätherlöslichkeit, Zerfall durch Säuren unter Bildung von $Fe(CO)_4$ — zeigen. Auf Grund dieser Tatsachen deuten Hieber und Becker[105]) die Reaktion zwischen $Fe(CO)_5$ und Alkalialkoholat folgendermaßen: $Fe(CO)_5$ wird von Alkali unter Abspaltung von 1 CO, das als CO_2 erscheint, in $Fe(CO)_4$ verwandelt; dies disproportioniert sich sofort zu $Fe(CO)_3X$ und $Fe(CO)_5$, von denen das letzte in den Kreislauf der Reaktion zurückkehrt, bis nur noch $Fe(CO)_3X$ übrig bleibt, welches durch Säuren in Ferrosalz und $(Fe(CO)_4)_3$ verwandelt werden kann.

Technische Verwendung.

Im Gegensatz zum Nickelcarbonyl ist das Eisencarbonyl lange Zeit ohne technische Bedeutung geblieben. Erst 1924 wurde durch Untersuchungen in den Laboratorien der B. A. S. F. gefunden, daß es ein vorzüglich wirkender „Klopffeind“ ist, und schon in Mengen von 0,1—0,2% den zum „Klopfen“ in Motoren neigenden Benzinen diese Eigenschaft nimmt, ähnlich wie das giftige Bleitetraäthyl. Das mit einem Gemisch von 50% Eisencarbonyl und 50% Benzin (Motyl) versetzte Benzin kommt als „Motalin“ in den Handel (I.-G.-Farbenind.-A.-G.[44, 36, 53, 65, 41, 80])). In den angeführten Patentschriften werden auch Mittel (Kohlenstoffchloride) angegeben, um die Entzündbarkeit der Dämpfe herabzusetzen und um die Zersetzung des $Fe(CO)_5$ durch Licht zu verhindern (Farbstoffe, Kautschuk) (vgl. Frydlender[64]) und Ferreri[67])). Nach Wa. Ostwald[68]) wird das „Klopfen“ der Motore durch ungeregelte Verbrennung des Explosionsgemisches bei der Kompression hervorgerufen, und zwar entweder durch vorzeitige Zündung oder durch Steigerung der Verbrennung bis zur Detonation. Das letzte soll durch $Fe(CO)_5$ zu beseitigen sein, das erste nicht, während nach Longinus[66]) beide

---

Literatur S. B 460.

Arten des Klopfens beseitigt werden. Zur Theorie der „Klopffeinde" haben sich auch Sims, Mardles[70a]) und Muraour[54]) geäußert.

Noch ganz in den Anfängen steht die Anwendung von $Fe(CO)_5$ zur Herstellung von sehr reinem Eisen. Nach den Angaben von Mittasch[63b, 80]) (vgl. auch[62])) erhält man durch thermische Zersetzung des Carbonyls Eisenpulver von besonderer katalytischer Wirksamkeit und durch Pressen oder Schmelzen des Pulvers kompaktes Eisen von günstigen magnetischen Eigenschaften; Näheres hierüber siehe bei Darstellung des reinen Eisens, Teil A.

Schon bevor man das Carbonyl in größerem Maßstabe erzeugen konnte, sind Vorschläge aufgetaucht, um schwammförmiges Eisen (durch Reduktion aus Erzen hergestellt) mit Hilfe von CO zu verflüchtigen und dann das entstehende Carbonyl bei höherer Temperatur zu reinem Eisen zu zersetzen (Sinding-Larsen[25]), Diepschlag, Consbruch[37])). Zur Ausführung dürften diese Vorschläge, die sich an die entsprechende Verarbeitung von Nickelerzen (Mond-Verfahren) anlehnen, kaum gekommen sein; es scheint aber, als ob ähnliche Versuche der I.-G.-Farbenindustrie-A.-G. (nach Mittasch[80])) bereits einige Erfolge bei der Herstellung reinen Eisens aus unreinen Ausgangsmaterialien gezeitigt hätten.

Die Lichtempfindlichkeit des $Fe(CO)_5$ hat zu dem Vorschlag geführt, ein mit diesem getränktes Papier für Lichtpauszwecke zu verwenden[39, 80]); ferner hat sich durch Verbrennen von $Fe(CO)_5$ ein besonders feinkörniges Eisenoxyd herstellen lassen, das als Farbstoff und Poliermittel oder als Katalysator geeignet erscheint[80, 61, 63]).

Beseitigung von Eisencarbonyl aus Gasen. Wenn $Fe(CO)_5$ sich in technischen Gasen unbeabsichtigt gebildet hat (siehe Vorkommen), so kann seine Entfernung wegen der dadurch auftretenden Störungen oft erwünscht sein. Zu diesem Zweck soll das Gas nach Strache (bei [13])) durch konzentrierte Schwefelsäure oder über feuchtes Permanganat[13]) geleitet werden; andererseits kann man auch das $Fe(CO)_5$ durch Erhitzen auf 200—300° zersetzen, doch gelingt dies bei größeren Gasmengen nicht vollständig (Dewar, Jones[14]), Moser[24])) und andererseits erhält man dabei das bisweilen nicht erwünschte CO. Bei dem verhältnismäßig geringen Dampfdruck des Carbonyls erscheint eine praktisch vollständige Abscheidung durch hinreichende Tiefkühlung möglich. Nach DRP. 407 085[32]) entfernt man Carbonyl aus technischen Gasen durch Behandlung mit poröser, chromatgetränkter Kohle, während nach DRP. 475 269[45]) und FP. 598 751[55]) das Gas im Gemisch mit O_2, Cl_2, HCl, $COCl_2$ oder anderen das Carbonyl zersetzenden Gasen über poröse aktive Stoffe (Kohle) geleitet wird.

Analyse.

Zur Analyse des reinen $Fe(CO)_5$ sind sehr verschiedene Wege eingeschlagen worden. Der CO-Gehalt kann durch normale Elementaranalyse ermittelt werden. Dewar und Jones[14]) zersetzten das Carbonyl durch Erhitzen in einem luftleeren geschlossenen Gefäß oder sie leiteten den Dampf durch ein erhitztes Rohr und bestimmten das entwickelte Gas und das abgeschiedene Eisen. Beide Verfahren befriedigten nicht, weil entweder die Zersetzung nicht ganz vollständig verläuft oder CO unter Kohleabscheidung zerfällt. Mond und Langer[2]) zersetzten durch Erhitzen auf 100° mit Chlor oder Brom im geschlossenen Rohr; Dewar und Jones bevorzugten eine chloroformische Bromlösung für diesen Zweck; wesentlich günstiger verläuft aber die Zersetzung mit alkoholischen Alkalihydroxydlösungen bei 100° im Rohr und Bestimmung des Eisens auf gewöhnlichem Wege. Auch andere Oxydationsmittel, z. B. Chromschwefelsäure[24]) können wahrscheinlich benutzt werden.

Handelt es sich darum, $Fe(CO)_5$-Dampf in einem Gase quantitativ zu bestimmen, so kann man bei geringen Mengen das Gas durch konzentrierte Schwefel-

Literatur S. B 460.

säure leiten und in dieser das Fe ermitteln, das austretende CO durch J_2O_5 bei 150° zu CO_2 oxydieren und mit $Ba(OH)_2$ titrieren. Bei größeren $Fe(CO)_5$-Mengen ist es vorteilhaft, die Hauptmenge in einem mit Quarz beschickten Quarzrohr bei 300° zu zersetzen und das austretende Gas noch durch H_2SO_4 zu leiten. Es wird dann sowohl das im Rohr und in der Schwefelsäure abgeschiedene Eisen wie auch andererseits noch CO nach Überführung in CO_2 ermittelt (Moser[24]). Griffith und Holliday[87a]) stellten das in H_2SO_4 gesammelte Fe colorimetrisch fest. Für die Bestimmung von $Fe(CO)_5$ in Lösungen dürfte die Zersetzung durch alkoholisches Kaliumhydroxyd mit folgender Eisenbestimmung recht geeignet sein, wahrscheinlich auch die Umsetzung mit $HgCl_2$ nach $Fe(CO)_5 + 2\,HgCl_2 + H_2O = Fe(CO)_4Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2\,HCl$ (vgl. S. B 455) unter nachfolgender Titration der freiwerdenden Säure[83]).

Eisenenneacarbonyl, $Fe_2(CO)_9$.

Bildung. Wird flüssiges $Fe(CO)_5$ dem Licht ausgesetzt, so tritt nach Mond und Langer[2]) langsamer Zerfall unter Abscheidung goldgelber Kristalle ein, für die zuerst die Formel $Fe_2(CO)_7$ angenommen wurde. Dewar und Jones[14]) bestätigten die Bildung der gelben Kristalle, fanden aber die Zusammensetzung $Fe_2(CO)_9$, so daß sich die Bildungsreaktion $2\,Fe(CO)_5 \rightarrow Fe_2(CO)_9 + CO$ ergibt. Sie stellten weiter fest, daß der Zerfall von Pentacarbonyl zu $Fe_2(CO)_9$ im Licht durch einen Druck von 125 Atm. nicht verhindert wird, bei der Temperatur der flüssigen Luft aber nur sehr langsam erfolgt; er findet auch statt in Lösungen von Äther oder Petroläther (in Pyridin unter gewissen Umständen, siehe Additionsverbindungen), und zwar nach einer Reaktion 1. Ordnung; dagegen werden Gemische von $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ im Licht nur wenig zersetzt. Die Bildung von $Fe_2(CO)_9$ erfolgt schneller im blauen als im ultravioletten oder im längerwelligen Licht. In einer weiteren Untersuchung zeigten Dewar und Jones[15]), daß die Reaktion $2\,Fe(CO)_5 \rightarrow Fe_2(CO)_9 + CO$ im Dunkeln bei Zimmertemperatur langsam, bei höherer Temperatur etwas schneller zurückgeht. Oberhalb 56° findet im Licht überhaupt kein Zerfall von $Fe(CO)_5$ statt. Wenn man das Pentacarbonyl an Tonerde adsorbieren läßt — es werden 2,5% aufgenommen — und diese dem Sonnenlicht aussetzt, so färbt es sich purpurrot unter gleichzeitiger Entwicklung der theoretischen Menge CO.

Von Freundlich und Cuy[30]), sowie Speyer und Wolf[73]) konnten die obigen Angaben, soweit sie nachgeprüft wurden, bestätigt werden. Drechsler[85]) hat festgestellt, daß Lösungsmittel einen spezifischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Lichtreaktion ausüben (vgl. S. B 442).

Der ***Mechanismus der Umwandlung von $Fe(CO)_5$ in $Fe_2(CO)_9$*** im Licht ist später näher untersucht worden. Nach Plotnikow und Karschulin[70]) liegt das Maximum der photochemischen Wirkung bei 415 mμ.

Für flüssiges Carbonyl bestimmten Warburg und Negelein[81]) bei vier Wellenlängen, die vollständig absorbiert wurden, und 18° das Verhältnis der absorbierten Lichtquanten zur entwickelten CO-Menge mit folgendem Ergebnis:

λ mμ	Abs. Energie cal $\times 10^2$	CO, abgespalten cmm	$\frac{\text{CO, cmm}}{\text{cal}}$	$\frac{\text{Mole CO}}{\text{Mole Quanten}}$
254	1,63	3,25	199	0,99
300	1,88	4,36	232	0,98
366	2,36	6,00	254	0,88
436	1,54	4,46	286	0,83

Es wird also auf 1 Mol CO oder auf 2 Mole $Fe(CO)_5$ je 1 Lichtquant verbraucht.

Literatur S. B 460.

Versuche Eybers[93]), Reaktionsgeschwindigkeit und Quantenausbeute der Zersetzung von $Fe(CO)_5$ durch Licht in Hexanlösung zu bestimmen, ließen sich wegen Änderung der Absorptionsverhältnisse nicht durchführen. Eyber untersuchte daher den Zerfall des Dampfes durch Licht von 366—436 mμ (mit dem Schwerpunkt bei 400 mμ) bei 20°; er fand die Zerfallsgeschwindigkeit proportional der absorbierten Lichtmenge: $d(CO)/dt = k\,(J_{abs.})$ und eine Quantenausbeute, bezogen auf CO zwischen 1,04 und 1,31, im Mittel 1,16 (die Abweichung von 1 wird auf systematische Fehler der Energiemessung zurückgeführt). Dieser Befund stimmt mit den Messungen von Warburg und Negelein überein; und die Reaktion ist zu formulieren:

$Fe(CO)_5 + h\nu = Fe(CO)_5^*$ (angeregt) und $Fe(CO)_5^* + Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$,

Eyber fand ferner, daß Zusätze von Fremdgasen zum $Fe(CO)_5$-Dampf (H_2, N_2, CO, CO_2, Ar) in schwächerem oder stärkerem Maße die Reaktion hemmen wofür sich ein formelmäßiger Ausdruck angeben läßt. Durch Sauerstoff findet Oxydation des $Fe(CO)_5$-Dampfes statt.

Zur ***Darstellung*** von $Fe_2(CO)_9$ geben Speyer und Wolf[73]) die folgende Vorschrift: Eine Lösung von 20 g $Fe(CO)_5$ in 40 ccm Eisessig wird in H_2-Atmosphäre oder im Vakuum mit Sonnenlicht bestrahlt; schon nach einer Minute beginnt Nebelbildung und Kristallisation, die allmählich fortschreitet. Nach 7 Stunden wird der Kristallniederschlag filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge liefert weitere Kristalle. Nach Speyer und Wolf findet dieselbe Reaktion auch in Lösungen von Chloroform, Aceton und Äther statt, doch entstehen dabei braunrote Nebenprodukte, die Reinheit und Ausbeute beeinträchtigen. Von Drechsler[85]) ist festgestellt worden, daß die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln mit sehr wechselnder Geschwindigkeit stattfindet.

Eigenschaften.

$Fe_2(CO)_9$ bildet goldgelbe oder orangegelbe sechseckige Blättchen (Mond, Langer[2]), Dewar, Jones[14, 15]), Freundlich, Cuy[30]), Speyer, Wolf[73])). (Wenn Dewar und Jones aus Lösungen „rote Kristalle" erhielten, so erklärt sich das vielleicht aus den soeben erwähnten dunklen Nebenprodukten.) Die Kristalle wurden röntgenoskopisch von Brill[71]) untersucht: *Kristallsystem* hexagonal mit a : c = 1 : 2,45. Kanten des Elementarkörpers a = 6,45 Å, c = 15,8 Å; 2 Molekeln im Elementarkörper. Als Raumgruppe ist möglich C_6^6, C_{6v}^4, C_{6h}^2, D_6^6 oder D_{6h}^4. Eigensymmetrie der Molekeln mindestens C_3, wahrscheinlich D_{3h}. Konstitutionsformel siehe S. B 451.

$Fe_2(CO)_9$ hat $d\,18^0 = 2{,}085$, ist nicht flüchtig und in Wasser, Äther, Benzol, Benzin nicht oder sehr wenig löslich, etwas stärker löslich in Alkohol und Aceton, noch mehr in Pyridin (Mond, Langer[2]), Dewar, Jones[14, 15]). Wie die übrigen Carbonyle ist es *diamagnetisch* mit $\chi = -3{,}7 \cdot 10^{-7}$ (Freundlich, Cuy[30])) oder $\chi = -2{,}9 \cdot 10^{-7}$ (Berkmann, Zocher[69])).

An der Luft ist es nach Mond und Langer[2]) zersetzlich, nach Speyer und Wolf[73]) beständig. Mittasch[80]) gibt an, daß das scharf getrocknete $Fe_2(CO)_9$ höchst sauerstoffempfindlich ist und sich sogar von selbst entzünden kann, während das nicht ganz trockene stabiler ist. Bei 100° im H_2-Strom tritt nach Dewar und Jones[14, 15]) Zerfall in Fe und CO unter teilweiser Rückbildung von $Fe(CO)_5$ ein; $2Fe_2(CO)_9 \rightarrow 3Fe(CO)_5 + Fe + 3CO$, vielleicht in zwei Stufen $2Fe_2(CO)_9 \rightarrow 2Fe(CO)_5 + 2Fe(CO)_4$ und $2Fe(CO)_4 \rightarrow Fe(CO)_5 + Fe + 3CO$. Beim Erhitzen auf

Literatur S. B 460.

100^0 mit CO (75 Atm.) tritt nur $Fe(CO)_5$ — keine Grünfärbung — auf. Verhalten gegen NO s. S. B 460.

Über die Umwandlung beim Erhitzen mit organischen Flüssigkeiten in $Fe(CO)_4$ vgl. den folgenden Abschnitt.

Eisentetracarbonyl, $Fe(CO)_4$ oder $[Fe(CO)_4]_3$.

Aufgefunden wurde diese in der Zusammensetzung dem $Ni(CO)_4$ entsprechende Verbindung von Dewar und Jones[15]).

Bildung und Darstellung. 1. Beim Erhitzen von $Fe_2(CO)_9$ mit Äther, Toluol, Benzol, Benzin oder Brombenzol auf 60^0 bildet sich ohne Abspaltung von CO eine grüne Lösung, die sich im Licht unter Abscheidung von $Fe_2(CO)_9$ wieder entfärbt (mit Pyridin, Alkohol, Aceton, Acetonitril dagegen entstehen rote bis braunrote Lösungen). Die dunkelgrünen Lösungen liefern beim Abkühlen grüne Kristalle: $Fe_2(CO)_9 \rightarrow Fe(CO)_5 + Fe(CO)_4$. Zur Darstellung des $Fe(CO)_4$ wurde 1 g $Fe_2(CO)_9$ mit 20 ccm Toluol auf 95^0 unter Luftausschluß und Schütteln bis zum Verschwinden der Kristalle erhitzt, wonach beim Abkühlen $Fe(CO)_4$ mit $20^0/_0$ Ausbeute kristallisierte. Das Produkt läßt sich aus Toluol, Benzin, Nickelcarbonyl umkristallisieren. Diese Angaben von Dewar und Jones[15]) wurden von Freundlich und Cuy[30]) bestätigt, welche noch folgende weitere Darstellungs- und Bildungsweisen auffanden:

2. Wird $Fe(CO)_5$ mit Alkalilösung bei Luftzutritt geschüttelt, so färbt es sich durch $Fe(CO)_4$ grün, wobei aber viel $Fe(OH)_3$ entsteht[30]).

3. Aus den roten ätherischen Lösungen, die man beim Ausschütteln der aus $Fe(CO)_5$ und wäßrigen oder alkoholischen Alkalien nach teilweiser Neutralisation entstehenden roten oder braunen Lösungen (siehe S. B 445) erhält, kann man $Fe(CO)_4$ auf zwei Wegen gewinnen: a) die Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit H_2O aufgenommen und mit HCl versetzt; es scheidet sich unter CO-Entwicklung $Fe(CO)_4$ ab; b) die Lösung wird mit $CuSO_4$ behandelt: unter Abscheidung von Cu und Abgabe von CO, CO_2 und H_2 wird die Flüssigkeit grün und beim Verdunsten entsteht $Fe(CO)_4$; das letzte Verfahren, von Freundlich und Malchow[33]) verbessert, scheint das ausgiebigere zu sein. Hieber und Becker[105]) konnten nach 3a (mit Abänderungen) bis $40^0/_0$ Ausbeute erreichen.

$Fe(CO)_4$ entsteht auch bei der Zersetzung verschiedener Substitutionsprodukte der Carbonyle mit Säuren, insbesondere aus den Tricarbonylverbindungen; vgl. S. B 456ff.

Eigenschaften.

Das *Molekulargewicht* war bis vor kurzem nicht sicher bekannt; aus Gefrierpunkten einer verdünnten benzolischen Lösung folgerten Dewar und Jones[15]) auf starke Polymerisation; Freundlich und Malchow[33]) konnten kein geeignetes Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung ausfindig machen; aus Diffusionsversuchen leiteten sie eine Molekulargröße von mindestens $[Fe(CO)_4]_4$ ab. Erst neuerdings fanden Hieber und Becker[105]) im $Fe(CO)_5$ ein Lösungsmittel für das Tetracarbonyl, das Molekelgewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode ermöglichte; es ergab sich die Molekulargröße $(Fe(CO)_4)_3$. Die Verbindung *kristallisiert* in tief schwarzgrünen Prismen (Dewar, Jones[15])) oder Tafeln mit quadratischem Umriß und starkem Dichroismus von dunkelgrün nach hellgrün (Freundlich, Cuy[30])). Aus dem Röntgendiagramm, dessen (vorläufige) Deutung bei Mittasch[80]) gegeben ist, findet Brill (Privatmitteilung): $Fe(CO)_4$ kristallisiert monoklin-prismatisch mit dem Achsenverhältnis 1,14:1:1 und $\beta = 86^0 35'$.

Literatur S. B 460.

Im basisflächenzentrierten Elementarkörper (a = 13,0 Å, b = c = 11,3 Å) sind 4 Molekeln $[Fe(CO)_4]_3$. Raumgruppe ist C_{2h}^6. Dieser Befund steht mit der Angabe von Hieber, Becker[105]) im Einklang.

Dichte d 18° = 1,996 (Dewar, Jones[15])), $d^{25}/_4$ = 2,005 (Hieber, Ries, Bader[103])). Wie die anderen Carbonyle ist auch $Fe(CO)_4$ diamagnetisch mit $\chi = -1{,}3 \cdot 10^{-6}$ (Freundlich, Cuy[30])) oder $\chi = -0{,}01 \cdot 10^{-6}$ nach Berkmann und Zocher[69]).

Die Kristalle *lösen sich* in $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, Benzol, Äther, Benzin, Toluol und zahlreichen anderen Flüssigkeiten, meist jedoch nur spärlich mit dunkelgrüner Farbe. Die Pyridinlösung färbt sich allmählich rot (Depolymerisation?, vgl. Additionsverbindungen). Die grünen Lösungen zeigen selektive Absorption im Gelb, die roten nicht. Bis etwa 100° sind solche Lösungen kurze Zeit beständig, später tritt Zerfall ein, schnell bei 140°. Auch der feste Stoff zerfällt bei 140—150° in Fe und CO; er wird von HCl oder Alkalien nicht angegriffen, dagegen von H_2SO_4 in der Hitze, von HNO_3 in der Kälte zersetzt. Eine Rückverwandlung von $Fe(CO)_4$ durch CO unter Druck bei erhöhter Temperatur in $Fe(CO)_5$ war nicht möglich (Dewar, Jones[15])). Nach Hieber und Becker[105]) ist $(Fe(CO)_4)_3$ auch unter N_2 langsam zersetzlich; es wird von H_2O_2 nur wenig angegriffen; seine Lösungen oxydieren sich an der Luft. Reaktionen mit CH_3OH, Pyridin u. a. s. S. B 456ff.

Konstitution der Eisencarbonyle.

Daß die Eisencarbonyle — wie die Metallcarbonyle überhaupt — sich den normalen Salzen nicht einreihen lassen, folgt einmal daraus, daß CO an sich nicht salzbildend ist und andererseits aus ihren Eigenschaften, die an die der organischen Verbindungen erinnern (vgl. hierzu auch die Roussinschen Salze). Auf Grund der Tatsachen, daß bei gewissen Zersetzungen von $Fe(CO)_5$ Ferrosalze entstehen und daß seine Molekularrefraktion abnorme Werte zeigt, nahm Mond[6, 10, 2]) die Formel

```
    /CO—CO
 Fe        \ CO
    \       /
     CO—CO
```

an, der auch Armstrong[9]) und Gladstone[8]), sowie Friend[16]) zustimmten, während Ferreira da Silva[12]) $Fe\langle{CO \atop CO}\rangle(CO)_3$ formulierte. Von Werner[17]) wurde $Fe(CO)_5$ zuerst als reine „Nebenvalenzverbindung" ${CO\cdot \atop CO\cdot}Fe{\cdot CO \atop {\cdot CO \atop \cdot CO}}$ betrachtet; Mond, Hirtz und Cowap[18]) hielten dann die ältere Ringformel für die Metallcarbonyle nicht mehr aufrecht, sondern betrachteten diese als Analoga von Molekularverbindungen, schlossen sich also der Wernerschen Auffassung an.

Auch in neuerer Zeit, wo man die einzelnen Bindungsarten genauer unterscheidet, haben sich mehrere Autoren in ähnlicher Weise geäußert. Hieber und seine Mitarbeiter[82, 86, 84]) betrachten die Eisencarbonyle als reine Koordinationsverbindungen; die Bildung der von ihnen und anderen Autoren untersuchten Substitutionsverbindungen (s. S. B 451ff.) ist kein Grund, die Bindungsart der einzelnen CO-Gruppen als verschieden zu betrachten, was Freundlich und Malchow[33]) in Frage gezogen hatten. Wenn man annimmt, daß im $Fe(CO)_5$ von den zehn äußeren Elektronen des CO je zwei sich mit den 16 außerhalb der L-Schale befindlichen Elektronen des Eisens zu gemeinsamen Schalen von insgesamt 26 Elek-

tronen vereinigen, so haben diese dieselbe Elektronenzahl wie die M-N-Schalen des Kryptons. Denselben Gedanken bringt Manchot[92]) durch die Formel I zum Ausdruck, während

```
         CO                          CO
         ..                          ..
         ..                          ..
I.  CO :: Fe :: CO        II.  CO :: Fe :: CO
         ::  :CO                     ::
         CO                          CO
```

nach Formel II für das — allerdings polymere — $Fe(CO)_4$ noch keine ,,Edelgasschale" besteht. Zu diesen Formeln ist Manchot von seiner Auffassung der Roussinschen Verbindungen gekommen. In diesen (s. S. B 113) nimmt er NO als koordinativ gebunden und demnach Fe als nullwertig an; wegen der Beziehungen der Roussinschen Verbindungen zum $Fe(NO)_4$, das Manchot neuerdings herstellen konnte (S. B 459), wird auch in diesem das Fe als nullwertig betrachtet und dann diese Auffassung auf die Ausgangssubstanz des $Fe(NO)_4$, das $Fe(CO)_5$, übertragen. Während in bezug auf die Auffassung der Carbonyle als reine Koordinationsverbindungen zwischen Manchot und Hieber Übereinstimmung besteht, lehnt Hieber[84]) den Ausdruck ,,nullwertiges" Eisen ab, ,,denn die Bindung von CO an Metall ist doch wohl irgendwie valenzmäßig, wenn auch in anderem Sinne, wie gewöhnlich zu deuten".

Für das $Fe_2(CO)_9$ kommen Brill[71]) und Hieber[86, 90]) auf Grund der Kristallgitteranalyse zu der Formulierung I, während Hieber und Becker[105]) für $[Fe(CO)_4]_3$ die Formen IIa oder IIb vorschlagen

```
  CO · 6 · CO · 6 · CO          CO · 6 · CO · 6 · CO · 6 · CO              4   ( · CO · 6        )
I CO · Fe · CO · Fe · CO    IIa CO · Fe · CO · Fe · CO · Fe · CO     IIb  Fe ( · CO · Fe(CO)4 )
  CO ·     · CO ·    · CO       CO ·     · CO ·     · CO ·    · CO             (              )2
```

Bei den Substitutionsverbindungen treten außer rein koordinativen Bindungen auch heteropolare Bindungen auf.

In starkem Gegensatz zu der Werner-Hieber-Manchotschen Betrachtungsweise steht Reihlen[87, 98]), der gleichfalls an die Roussinschen Verbindungen anknüpft. Wie er in diesen eine Gruppe von 2NO als Hyponitritanion auffaßt (vgl. S. B 115), so betrachtet er auch in den Carbonylen die CO-Gruppen nicht mehr als selbstständig, sondern als Bestandteile hypothetischer Säureanionen, wie etwa

```
—O—C≡C—O, (···O=C=C=O···), —O—C=C—O—,
                                 \ /
                                 CO
```

während das Fe als zweiwertig angenommen wird.

Additions- und Substitutionsverbindungen der Carbonyle.

Einleitung.

Während nach den älteren Angaben die Eisencarbonyle wenig wandlungsfähig zu sein schienen, haben neuere Forschungen gezeigt, daß sie eine große Zahl von Additions- und Substitutionsverbindungen zu liefern vermögen. Hierdurch sind mancherlei Gesichtspunkte zur Erkenntnis der Natur der Eisencarbonyle hervorgetreten. Man kennt mehrere Gruppen analog zusammengesetzter Stoffe, bei denen sich Substitutionsregelmäßigkeiten finden; ihnen stehen allerdings auch ziemlich zahlreiche Fälle gegenüber, wo solche nicht zu erkennen sind, so daß durchgreifende Gesetzmäßigkeiten noch fehlen.

Literatur S. B 460.

Es scheint, als ob man zwei Gruppen von Additions- und Substitutionsverbindungen unterscheiden kann: solche, in denen das Eisen salzartig gebunden ist und solche, in denen nur koordinativ angelagerte Molekeln auftreten. Es muß aber festgestellt werden, daß — mit Ausnahme des $[Fe(CO)_3SC_2H_5]_2$ von Reihlen — bisher Anlagerung von CO an nichtkomplexe Eisensalze nicht beobachtet wurde, vielmehr alle übrigen unten beschriebenen Produkte ihrer Entstehung nach sich von Eisencarbonylen ableiten (vgl. Hieber, Bader[102]). Zur ersten Gruppe zählen Hieber und Bader[102]) die Typen $Fe(CO)_5X_2$ und $Fe(CO)_4X_2$ (X = Halogen); ziemlich sicher sind $[Fe(CO)_3SC_2H_5]_2$ und vielleicht auch zum Teil die quecksilberhaltigen Substitutionsverbindungen von Hock und Stuhlmann (S. B 454) dazu zu rechnen; alle übrigen muß man vorläufig als reine Koordinationsverbindungen betrachten, wenn man diese jetzt herrschende Auffassung für die reinen Carbonyle gelten läßt. Bei dieser Sachlage ist eine befriedigende einheitliche Systematisierung der Additions- und Koordinationsverbindungen zurzeit noch nicht möglich. Bei der hier benutzten Einteilung wurde rein formal nach den neben CO vorhandenen charakteristischen Liganden geordnet, wobei dann aber auch die oben erwähnte Gruppierung, zum Teil auch die genetische Zusammengehörigkeit der Stoffe zum Ausdruck kommt.

Halogenverbindungen der Eisencarbonyle.

Additionsverbindungen $Fe(CO)_5X_2$.

Läßt man auf eine Lösung von $Fe(CO)_5$ in Äther oder Petroläther unter völligem Feuchtigkeitsausschluß bei — 80° entsprechende Lösungen von Halogenen einwirken, so bilden sich nach Hieber[90]) und Hieber und Bader[102]) zunächst Anlagerungsverbindungen $Fe(CO)_5X_2$. Das Chlorid fällt als gelber, das Bromid als orangegelber Niederschlag aus, während das Jodid mit brauner Farbe in Lösung bleibt. Schon bei mäßiger Temperatursteigerung (s. Tab. unten) zerfallen diese Stoffe unter Abspaltung von 1 Mol CO und Übergang in $Fe(CO)_4X_2$, woraus sich ihre Zusammensetzung ergibt. Mit CH_3OH liefern sie unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur unter völliger Abspaltung des CO eine FeX_2-Lösung, so daß sie nach Hieber und Bader als Carbonyle von FeX_2 zu betrachten sind.

Substitutionsverbindungen $Fe(CO)_4X_2$.

Die aus $Fe(CO)_5X_2$ entstehenden Verbindungen (s. oben) können unmittelbar als kristallinische Niederschläge erhalten werden, wenn man auf Lösungen von $Fe(CO)_5$ in Pentan, Äther oder Petroläther unter Feuchtigkeitsausschluß oberhalb der Zerfallstemperatur von $Fe(CO)_5X_2$ Halogen einwirken läßt. Da die Beständigkeit dieser Stoffe in der Reihe J—Br—Cl abnimmt (s. folgende Tabelle), so ist das Chlorid nur bei — 20° zu erhalten (Mittasch[80]), Hieber, Bader[82, 102])). Dieselben Stoffe erhielten Hock und Stuhlmann[89]) aus $Fe(CO)_4Hg$ und $Fe(CO)_4Hg_2Cl_2$ (s. unten) in Äther oder CS_2 durch Halogen.

Eigenschaften von $Fe(CO)_4X_2$ nach [82, 90, 102]).

	Cl	Br	J
Umwandlung $Fe(CO)_5X_2 \rightarrow Fe(CO)_4X_2$	— 35°	— 10°	0°
Zerfall von $Fe(CO)_4X_2$	+ 10°	+55°	+75°
Rel. Zerfallsdauer im Sonnenlicht (Raumtemp., Nitrobenzollösg.) . .	1	6	15
Farbe	gelb	rotbraun	dunkelbraunrot
Bildungswärme FeX_2 + 4 CO(kcal) . .	17,9	26,0	~30

(die angegebenen Umwandlungs- und Zerfallstemperaturen haben natürlich nur orientierende Bedeutung).

Literatur S. B 460.

Das *Molekulargewicht* der Verbindungen $Fe(CO)_4X_2$ in Lösung entspricht der Formel, woraus auf unmittelbare Bindung Fe-Halogen geschlossen wird, so daß diese Stoffe als Carbonyle von FeX_2 zu betrachten wären. Wie die obige Tabelle zeigt, vertieft sich die Farbe von Cl nach J. Die *Lichtabsorption* der Eisessiglösungen ist, wie die Fig. B 139 erkennen läßt (Hieber, Bader[102]), bereits im sichtbaren Gebiet beträchtlich und steigt im ultravioletten Gebiet sehr stark an; sie zeigt im ganzen Analogie mit der Absorption von $Fe(CO)_5$[102]. Nach Messungen von Klemm und Tilk (bei [102]) sind die Verbindungen $Fe(CO)_4X_2$ *diamagnetisch.*

Bei erhöhter Temperatur oder im Licht zerfallen die Verbindungen in FeX_2 und 4 CO; ihre Beständigkeit steigt in der Reihe Cl—Br—J, was auch den in der obigen Tabelle verzeichneten Bildungswärmen entspricht. Die Abstufung der Lichtempfindlichkeit ergibt sich ebenfalls aus den Zahlen der Tabelle[82, 102]. Bei Einwirkung von Cl oder Br auf das Jodid wird quantitativ das entsprechende Bromid oder Chlorid erhalten.

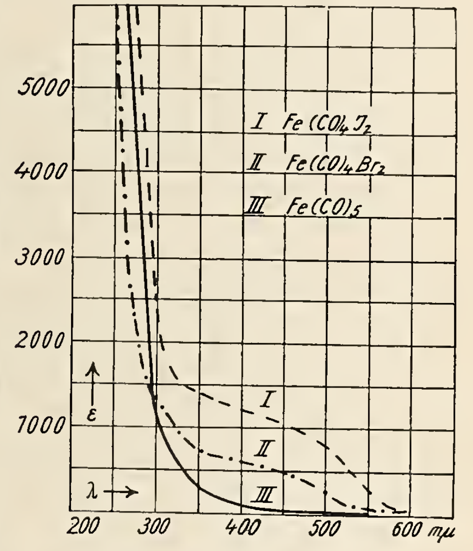


Fig. B 139. Lichtabsorption von $Fe(CO)_5$ und Derivaten.

Wasser zersetzt $Fe(CO)_4X_2$ quantitativ unter CO-Abspaltung zu Ferrosalz, zeitlich abgestuft nach der Beständigkeitsreihe. Durch Mineralsäuren wird die Wirkung des Wassers mehr oder minder stark eingeschränkt, so daß selbst das Chlorid bei 0° von konz. HCl (oder HCl-Gas) nicht angegriffen wird.

Quecksilber zersetzt $Fe(CO)_4Br_2$ (oder seine Eisessiglösung) „katalytisch" in $FeBr_2$ und CO; bei $Fe(CO)_4J_2$ tritt eine Zwischenverbindung $Fe(CO)_3Hg_2J_2$ (gelbbraun) auf, die sehr beständig ist (s. S. B. 456).

Eisessig wirkt wenig ein; die Lösungen darin sind beständig und für Reaktionen brauchbar; Aceton greift das Jodid nicht an, wohl aber Chlorid und Bromid; Alkohole, Ester, Ketone, Aldehyde wirken zersetzend; so liefert z. B. Acetylaceton (acac) $2\,FeCl_2 \cdot 3\,acac$ und $FeBr_2 \cdot 2\,acac$, die mit Wasser Ferriacetylacetonat geben. Ammoniak und Amine liefern die unten beschriebenen Verbindungen[82, 102]. Über die Einwirkung von NO auf Jodid siehe Nitrosyle, S. B 460.

$Fe(CO)_4Cl_2$, gelbes Pulver[82]; $d^0/_4 = 1{,}941$[103].

$Fe(CO)_4Br_2$, rotbraun[82]; $d^{25}/_4 = 2{,}504$[103].

$Fe(CO)_4J_2$, tafelförmige Blättchen, monoklin?, dichroitisch hellrot bis dunkelbraunrot[82]; $d^{25}/_4 = 2{,}839$[103].

Das **Mercaptid $(Fe(CO)_3SC_2H_5)_2$** ist von Reihlen, v. Friedolsheim und Oswald[87]) erhalten worden; es nimmt dadurch eine Sonderstellung ein, daß es aus einer Ferroverbindung und CO dargestellt werden kann. Ein unter Luftausschluß hergestelltes Gemisch von 10,5 g $FeSO_4 \cdot aq$, 15 ccm 6-n KOH, 2,4 g HSC_2H_5 und 80 g H_2O wird bis zur Sättigung mit CO behandelt und aufgekocht; der entstandene schwarze Niederschlag wird unter Luftausschluß getrocknet, mit CH_3OH ausgezogen und die Lösung eingeengt. Einen besseren Weg haben Reihlen, Gruhl und v. Heßling[98]) angegeben. Sie bestrahlten bei etwa 50° ein Gemisch von 5 ccm $Fe(CO)_5$ und 25 ccm HSC_2H_5 mehrere Stunden mit dem Licht einer

Literatur S. B 460.

Quarz-Quecksilberlampe, destillierten im Vakuum unverändertes Material ab, zogen den Rückstand mit Petroläther warm aus und kühlten. Die Reaktion verläuft nach $2\,Fe(CO)_5 + 2\,C_2H_5SH = [Fe(CO)_3SC_2H_5]_2 + 4\,CO + H_2O$. Bei Bestrahlung in der Kälte ist das Präparat weniger rein. Tiefrote brüchige Platten vom Schmelzpunkt 75,5°, unlöslich im Wasser, löslich in organischen Solventien, Molekulargewicht in verschiedenen Lösungsmitteln 362—426, berechnet 402.

Aminhaltige Halogenverbindungen.

Ammoniak und Amine zersetzen $Fe(CO)_4X_2$ zum Teil vollständig, zum Teil liefern sie Additions- und Substitutionsprodukte, wobei die Stabilität der verschiedenen Halogenide sehr bemerkbar wird.

Ammoniak gibt mit $Fe(CO)_4J_2$ bei —20° unter Entwicklung von 1—2 CO gelbe bis rote Ammoniak-Carbonylhalogenide, bei Zimmertemperatur entsteht $Fe(NH_3)_6X_2$[102]).

Äthylendiamin, wasserfrei, lagert sich an das Jodid in Äther bei —20° an zu hellgelbem $Fe(CO)_4(en)_2J_2$, das freiwillig CO verliert, ohne definierte Stoffe zu liefern; auch das Bromid gibt eine Additionsverbindung[102]).

Hydrazin (wasserfrei) gibt mit $Fe(CO)_4J_2$ in Ätherlösung ein gelbes, sehr zersetzliches Additionsprodukt $Fe(CO)_4J_2 \cdot N_2H_4$[102]).

Pyridin wirkt auf Chlorid und Bromid unter völliger Abspaltung des CO ein; dagegen erhält man aus $Fe(CO)_4J_2$ und Pyridin das tiefgrüne $Fe(CO)_2Py_2J_2$, das im zerstreuten Tageslicht CO abspaltet und dunkelbraunes $Fe(CO)Py_2\,J_2$ liefert [82, 102]).

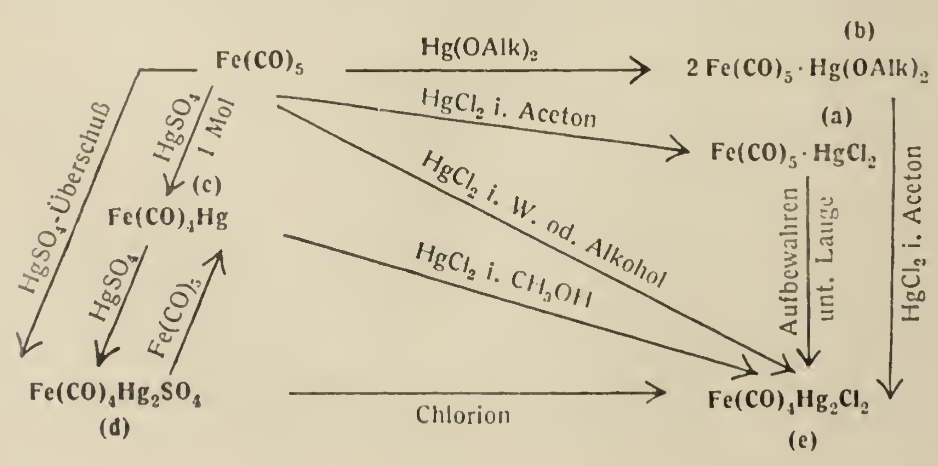
o-Phenylendiamin gibt in alkoholischer Lösung mit $Fe(CO)_4J_2$ ein tiefgrünes $Fe(CO)_2(o\text{-phen})_2J_2$, leicht zersetzlich[102]).

o-Phenanthrolin bildet mit $Fe(CO)_4J_2$ $Fe(CO)_2J_2(C_{12}N_2H_8)$, rotbraunes, ziemlich beständiges Kristallpulver[102]).

Das **Cyanid $Fe(CO)_2Py(CN)_2$** schwarzgrün, entsteht aus $Fe_2(CO)_4Py_3$ (s. S. B 458) und Cyangas; es ist recht beständig, erst bei 100° tritt Zerfall ein; Säuren, KCN und Py wirken nicht ein[102]).

Quecksilberverbindungen der Eisencarbonyle.

Von Hock und Stuhlmann[83, 89, 91]) konnten durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf $Fe(CO)_5$ verschiedene Verbindungen gewonnen werden, deren Bildung und Wechselbeziehungen sich aus dem folgenden Schema ergeben:



Literatur S. B 460.

a) **$Fe(CO)_5 \cdot HgCl_2$** entsteht aus $Fe(CO)_5$ und acetonischer $HgCl_2$-Lösung, unter Kühlung in zitronengelben Nadeln, die beim Erhitzen Eisencarbonyl abgeben und beim Stehen unter der Mutterlauge oder bei Behandlung mit Wasser in e übergehen[89]).

b) **$2Fe(CO)_5 \cdot Hg(OAlk)_2$** (Alk = CH_3; C_2H_5; C_3H_7) (Hock, Stuhlmann[91])). Die Methylverbindung dieser Reihe entsteht aus $Fe(CO)_5 + Hg(OCH_3)_2$*) in Methylalkohol oder aus $Fe(CO)_5$ und HgO in Methylalkohol. Zur Darstellung läßt man auf 1 Mol Hg-acetat in Methylalkohol (mit Na-acetat gesättigt) 2 Mole $Fe(CO)_5$ einwirken, wobei intermediär Bildung von $Hg(OCH_3)_2$ stattfindet:

$$2Fe(CO)_5 + Hg(CH_3CO_2)_2 + 2CH_3OH = 2Fe(CO)_5 \cdot Hg(OCH_3)_2 + 2CH_3COOH.$$

In analoger Weise werden auch Äthyl- und Propylverbindung in entsprechenden Alkohollösungen gewonnen.

$2Fe(CO)_5 \cdot Hg(OCH_3)_2$ erhält man auf diesem Wege in goldgelben monoklinen Blättern; es ist jedoch nach Lösen in Aceton und Fällen mit H_2O unter Lichtausschluß farblos. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solventien, außer Eisessig und Aceton. Bei trockenem Erhitzen spaltet sich $Fe(CO)_5$ ab, ebenso mit konzentrierter HCl; Kochen mit H_2O oder HNO_3 zersetzt; eine Acetonlösung der Verbindung gibt mit $HgCl_2$ $Fe(CO)_4Hg_2Cl_2$ (Verbindung e).

$2Fe(CO)_5 \cdot Hg(OC_2H_5)_2$ und **$2Fe(CO))_5 \cdot Hg(OC_3H_7)_2$** sind der Methylverbindung nach Darstellung und Aussehen analog.

c) **$Fe(CO)_4Hg$** erhält man aus 1 Mol $Fe(CO)_5$ und 1 Mol $HgSO_4$ in 10 proz. H_2SO_4 nach $Fe(CO)_5 + HgSO_4 + H_2O \rightarrow Fe(CO)_4Hg + H_2SO_4 + CO_2$ als dunkelgelben Niederschlag[89]); Hg-acetat reagiert analog, nicht aber $HgCl_2$; auch Hg_2SO_4 liefert diese Verbindung, und ebenso entsteht sie aus $Fe(CO)_5$ und d (s. Schema).

$Fe(CO)_4Hg$ hat $d^{25°}/_{4°} = 3{,}373$[103]); es zerfällt oberhalb 150° unter Luftausschluß quantitativ in Fe, Hg und 4CO; es ist hydrophob und unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Aceton, Alkohol, Äther, Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig. Sehr beständig gegen nichtoxydierende Säuren und Pyridin, wird aber von HNO_3 zersetzt, ebenso von H_2O_2 und acetonischem $CuCl_2$ oder $KMnO_4$, z. B. $Fe(CO)_4Hg + 2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + FeCl_2 + 4CO + Hg$. Eine Suspension der Verbindung in verdünnter H_2SO_4 gibt mit H_2S kein HgS. Mit den Halogenen liefert $Fe(CO)_4Hg$ die Verbindungen $Fe(CO)_4X_2$ (s. S. B 452); die Reaktion $Fe(CO)_4Hg + Fe(CO)_4J_2 = 2Fe(CO)_4 + HgJ_2$ ließ sich aber nicht verwirklichen[89]). Über das Verhalten zu $HgSO_4$ und $HgCl_2$ s. unter d und e.

d) **$Fe(CO)_4Hg_2SO_4$** oder **$Fe(CO)_4Hg \cdot HgSO_4$** erhält man bei Behandlung von $Fe(CO)_4Hg$ mit schwefelsaurer $HgSO_4$-Lösung oder unmittelbar aus $Fe(CO)_5$ und überschüssiger schwefelsaurer $HgSO_4$-Lösung; gelblichgrün, rhombisch, pleochroitisch; etwas löslich im Wasser, stärker in verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung gibt mit H_2S HgS; beim Stehen zersetzt sie sich unter Bildung von $FeSO_4$, Hg und CO. Mit $Fe(CO)_5$ entsteht $Fe(CO)_4Hg$ (Verb. c) nach $Fe(CO)_4Hg_2SO_4 + Fe(CO)_5 + H_2O = 2Fe(CO)_4Hg + CO_2 + H_2SO_4$[89]). Verhalten gegen Cl′, Br′, J′ s. unter e.

e) **$Fe(CO)_4Hg_2X_2$** oder **$Fe(CO)_4 \cdot Hg \cdot HgX_2$** (X = Cl, Br, J). Wird eine schwach schwefelsaure Lösung von $Fe(CO)_4 \cdot Hg_2SO_4$ (siehe d) mit Cl′-, Br′- oder J′-Ionen versetzt, oder schüttelt man $Fe(CO)_4Hg$ mit methylalkoholischer Lösung von HgX_2, so entstehen die kristallisierten Verbindungen $Fe(CO)_4Hg_2X_2$[89]). Das entsprechende Chlorid kann auch unmittelbar aus $Fe(CO)_5$ und wäßriger oder alko-

*) Aus CH_3ONa und $HgCl_2$ in CH_3OH.

holischer $HgCl_2$-Lösung erhalten werden[83]), und ferner beim Stehen von $Fe(CO)_5 \cdot HgCl_2$ unter der Mutterlauge oder bei ihrer Zersetzung mit Wasser.

Die luftbeständigen Verbindungen $Fe(CO)_4Hg_2X_2$ zerfallen beim Erhitzen; sie sind in fast allen Lösungsmitteln unlöslich (vgl. aber Chlorid); ihre Suspensionen liefern mit H_2S kein HgS (Gegensatz zu d); durch H_2O_2, HNO_3, NH_3, NaOH werden sie zersetzt. Eine Entscheidung, ob es sich um $Fe(CO)_4Hg_2X_2$ oder $Fe(CO)_4Hg \cdot HgX_2$ handelt, läßt sich nicht treffen[89, 103]).

$Fe(CO)_4 \cdot Hg_2Cl_2$, farblose monokline Prismen (aus Aceton); $d^{24}/_4 = 4{,}020$[103]); bei 23° lösen sich 0,55 g in 100 ccm Aceton[83, 89]).

$Fe(CO)_4Hg_2Br_2$, farblose Nadeln, rhombisch?[89]).

$Fe(CO)_4Hg_2J_2$, orangefarbige (rhombische?) Kristalle[89]), $d^{25}/_4 = 4{,}657$[103]).

Diese Verbindungen, wie auch das entsprechende Sulfat, lassen sich nach Hock und Stuhlmann[91]) als $Hg_2[Fe(CO)_4X_2]$ formulieren.

f) $Fe(CO)_3Hg_2J_2$ erhielten Hieber und Bader[102]) bei Einwirkung von Hg auf $Fe(CO)_4J_2$ in Äther unter CO-Entwicklung als gelbbraunes Pulver, das von nichtoxydierenden Mineralsäuren, Pyridin und KCN nicht angegriffen, von NaOH zu $Fe(OH)_2$ und Hg zersetzt wird; $d^{25}/_4 = 5{,}244$[103]).

Ammoniakverbindungen.

$Fe(CO)_5 \cdot NH_3$, Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur oder flüssiges NH_3 wirken auf $Fe(CO)_5$ nicht ein; erhitzt man dies bei 60—70° in trockenem NH_3 längere Zeit, so erhält man schokoladebraunes, sehr pyrophores $Fe(CO)_5NH_3$, das durch verdünnte H_2SO_4 in $[Fe(CO)_4]_3$ und Ferrosalz übergeführt wird (Hieber, Sonnekalb, Becker[104])).

$Fe(CO)_3(NH_3)_2$ erhält man, wenn auf 6 g $Fe(CO)_5$ unter Zusatz von 2 ccm Pyridin bei 65° mehrere Stunden NH_3 einwirkt; das Pyridin vermittelt also die sonst nicht eintretende Ersetzung von CO durch NH_3. Rotbraune feinkörnige Kristalle, doppelbrechend, höchst pyrophor. Mit tiefroter Farbe in Pyridin, CH_3OH und flüssigem NH_3 löslich. Bei Zersetzung durch verdünnte H_2SO_4 bildet sich neben viel Fe-Salz auch $Fe(CO)_4$[104]).

Wird bei der Darstellung mehr Pyridin angewandt, als oben angegeben, so erhält man Substitutionsprodukte, die neben NH_3 auch Pyridin enthalten[104]).

$Fe(CO)_2NH_3$ kann — nicht ganz frei von Pyridin — aus $Fe_2(CO)_4Py_3$ und NH_3 erhalten werden; CO wird bei der Reaktion nicht abgegeben[104]).

Hydrazinverbindungen.

Die Reaktion zwischen $Fe(CO)_5$ und N_2H_4 verläuft heftig unter Gas- und Wärmeentwicklung und liefert einen roten Syrup, der nach Auswaschen mit Äther etwa $Fe_2(CO)_{4-5}\,(N_2H_4)_{5-6}$ entspricht; bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt Hydrazodicarbonamid $H_2N—CO—NH—NH—CO—NH_2$, das sich aus freiem CO und N_2H_4 nicht bildet. Das rote Reaktionsprodukt gibt mit Säuren eine rote Lösung, deren Ätherauszug $Fe(CO)_4$ liefert[86, 104]); vgl. auch Verhalten von $Fe(CO)_5$ gegen Alkalien, S. B 445.

Methylalkoholverbindung.

$Fe(CO)_3 \cdot CH_3OH$. Beim Kochen von $Fe(CO)_4$ mit Methylalkohol unter strengem Luftausschluß erfolgt nach Hieber[100]) und Hieber und Becker[105]) die Reaktion $(Fe(CO)_4)_3 + 2\,CH_3OH \rightarrow 2\,Fe(CO)_3CH_3OH + Fe(CO)_5 + CO$ unter Bildung einer tiefroten Lösung. Nach Abdestillieren von $Fe(CO)_5$ und CH_3OH und Verdunsten des

letzten hinterbleibt eine schwarzrote grob kristalline Masse, löslich in Wasser, Äther, Benzol; die Lösungen ergeben das Molekelgewicht der einfachen Formel. Sehr sauerstoffempfindlich; O_2 zerlegt nach $4\,Fe(CO)_3 \cdot CH_3OH + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow (Fe(CO)_4)_3 + FeO + 4\,CH_3OH$; daher werden die roten Lösungen an der Luft grün. Mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt die Reaktion $4\,Fe(CO)_3 \cdot CH_3OH + 2\,H^{\cdot} \rightarrow (Fe(CO)_4)_3 + H_2 + 4\,CH_3OH + Fe^{\cdot\cdot}$. Kocht man $Fe(CO)_3 \cdot CH_3OH$ längere Zeit mit Methylalkohol, so werden CO und H_2 im Verhältnis $2\,CO : H_2$ abgegeben, und es setzt sich ein rotviolettes Pulver ab, das etwa der Formel $Fe(OCH_3)_2$ (Ferromethylat) entspricht, aber noch carbonylhaltig ist. Mit Pyridin liefert $Fe(CO)_3 \cdot CH_3OH$ das $Fe(CO)_3Py$ (siehe S. B 458).

Äthylendiaminverbindungen.

(Äthylendiamin = en.)

$Fe(CO)_5\,(C_2H_4(NH_2)_2)$. 2 g $Fe(CO)_5$ und 0,7 g $C_2H_4N_2H_4$, wasserfrei, werden unter Luft- und Wasserausschluß auf 70° erwärmt; aus einem rotbraunen Syrup scheiden sich rotgelbe prismatische Kristalle der angegebenen Zusammensetzung ab. Die Verbindung ist sehr säureempfindlich; verdünnte Säuren liefern $Fe(CO)_5$, aber auch $Fe(CO)_4$, neben Äthylendiamin, H_2 und CO (Hieber, Sonnekalb[84]).

$Fe_2(CO)_5en_2$. Werden in 10 ccm wasserfreiem Pyridin 4 g $Fe(CO)_5$ und 0,7 g Diamin 4—5 Stunden auf 80° erwärmt (Hieber, Sonnekalb[85]), oder behandelt man $Fe(CO)_4$ bei 40° mit demselben Gemisch (Hieber, Becker[105]), so tritt Gasentwicklung und Rotfärbung ein; aus der erkalteten Lösung entstehen ziegelrote monokline (oder trikline) Prismen von $d\,^{25}/_4 = 1{,}768$[103]), die sich in organischen Mitteln (auch Pyridin) nicht lösen, und durch H_2O und verdünnte Laugen zersetzt werden. Sehr empfindlich gegen Säuren. Verdünnte schwache Säuren zersetzen unter Entwicklung von CO und H_2, deren Mengen nach den Versuchsbedingungen stark wechseln[86, 104]). Es bilden sich dabei neben Ferrosalz auch $Fe(CO)_5$ und $Fe(CO)_4$, und zwar werden 50% des Stoffes in Fe^{II} verwandelt. Es finden wahrscheinlich die Reaktionen

$$Fe_2(CO)_5en_2 + 6\,HX = FeX_2 + Fe(CO)_5 + 2en(HX)_2 + H_2 \text{ und}$$
$$Fe_2(CO)_5en_2 + 6\,HX = FeX_2 + Fe(CO)_4 + 2en(HX)_2 + H_2 + CO$$

statt, doch sind die entwickelten Gasmengen viel geringer, als den Formeln entspricht, infolge der Wechselwirkung von CO und H_2 im Entstehungszustande[86]). Von Brom wird $Fe_2(CO)_5en_2$ unter quantitativer CO-Abspaltung zersetzt, während Jod nur langsam reagiert[104]); über den thermischen Zerfall und die Einwirkung von HCl-Gas s. [104]).

$Fe_2(CO)_4en_3$ aus $Fe(CO)_4$ und Äthylendiaminhydrat; hellbraun bis gelb, gibt mit Säuren fast quantitativ $Fe(CO)_4$ und H_2 (Privatmitteilung Hieber).

$Fe(CO)_3en$ und **$Fe(CO)_3en\,Py_{1,5}$.** Aus $(Fe(CO)_4)_3$ (3 g) und en (0,76 ccm) in Pyridin (7 ccm) bilden sich nach 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter geringer CO-Abspaltung $Fe(CO)_3en\,Py_{1,5}$ in tiefroten Pyramiden (bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches vermindert sich der CO-Gehalt und schließlich bildet sich $Fe_2(CO)_5en$, s. oben). $Fe(CO)_3en\,Py_{1,5}$ gibt im Vacuum oder beim Waschen mit Äther alles Pyridin ab und geht in $Fe(CO)_3en$, glänzend gelbbraune pyrophore Blättchen über, die bei 200° alles CO verlieren.

$Fe_2(CO)_7en$ aus $Fe(CO)_4$ und en-Hydrat, tiefbraunrot, sauerstoffempfindlich (Privatmitteilung).

Literatur S. B 460.

Pyridinverbindungen.

Zersetzung von $Fe(CO)_5$ durch Pyridin.

Die Tatsache, daß eine Lösung von $Fe(CO)_5$ in Pyridin bei 70—80° längere Zeit gleichmäßig CO entwickelt, ist von Kunz und Kress[72]) mitgeteilt worden. Hieber und Sonnekalb[84]) haben die Reaktion eingehender untersucht mit folgenden Ergebnissen:

CO-Entwicklung aus 0,292 g $Fe(CO)_5$ + a ccm Pyridin bei t°
(33,3 ccm CO = 1 Mol/$Fe(CO)_5$) (Interpolierte Werte)

t° C	a	Stunden 5	10	20	40	80	120	160	180
20	25	0,2	0,5	1	1,5	3	4,2	5,2	6
80	25	16,8	26,5	41,3	64	83	93	95	95,4
80	0,6	45	65	74	85	96	99,5	101	—

Die Lösung färbt sich rot. Bei Belichtung wird die CO-Abgabe verstärkt. Die Reaktion ist aber umkehrbar, da mit CO Rückbildung von $Fe(CO)_5$ eintritt:

$$Fe(CO)_5 + xPy \rightleftarrows Fe(CO)_{5-x} Py_x + xCO$$ [104]).

Pyridinhaltige Eisencarbonyle.

Die von Hieber und Sonnekalb[84]) beschriebenen Verbindungen $Fe(CO)_5Py$, $Fe(CO)_4Py$ und $Fe(CO)_3Py_2$ sind nach späterer Mitteilung von Hieber und Sonnekalb[88]) aus der Literatur zu streichen. Einige pyridinhaltige Eisencarbonylverbindungen, die sich von FeJ_2 ableiten, sind bereits oben beschrieben worden.

$Fe(CO)_3Py$. Im Gegensatz zu der trägen Einwirkung von Pyridin auf $Fe(CO)_5$ verläuft die Reaktion zwischen $(Fe(CO)_4)_3$ (1 Mol) und Pyridin (4 Mole) selbst in der Kälte stürmisch nach $2Fe(CO)_4 + xPy = Fe(CO)_3Py + Fe(CO)_5 + (x-1)Py$, wobei die zuerst grüne Lösung rot wird und fast schwarze, permanganatähnliche pyrophore Prismen abscheidet[105]). Bei erhöhter Temperatur entsteht aus $Fe(CO)_3Py$ allein oder in Pyridin über Zwischenprodukte $Fe_2(CO)_5Py_x$ das $Fe_2(CO)_4Py_3$ (s. unten); andererseits kann $Fe(CO)_3Py$ unter Aufnahme von CO in $Fe(CO)_5$ übergehen, während bei —20° Jod in Pyridin in $Fe(CO)_2Py_2J_2$ (S. B. 454) verwandelt. Mit verdünnter Schwefelsäure findet fast quantitativ die Reaktion $2Fe(CO)_3Py + 4H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CO)_4 + 2CO + H_2 + 2PyH^{\cdot}$ statt.

$Fe_2(CO)_4Py_3$. Wird nach Hieber, Sonnekalb, Becker[104]) 1 Mol $Fe(CO)_5$ mit 4—5 Molen Pyridin unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 50 bis 60 Stunden auf 80—85° erwärmt, so sind 2—2,8 Mole CO abgegeben und aus der tiefroten Lösung scheidet sich die angegebene Verbindung aus; Belichtung beschleunigt die Kristallisation. Dunkelrotbraunes oder fast schwarzes Kristallpulver oder Prismen (ähnlich $KMnO_4$)[104]); $d\ ^{25}/_4 = 1,569$[103]); zerfällt im Vakuum bei 100°; höchst pyrophor. In Pyridin wenig, in Aceton besser löslich, nicht löslich in Benzol oder Äther. Zerfließt mit CH_3OH zu einer tiefroten Lösung, die bei Luftzutritt unter Abscheidung von Eisenhydroxyden und Bildung von $Fe(CO)_4$ grün wird. Nach Zusatz von H_2O geht die rote Verbindung aus der CH_3OH-Lösung in Äther über. Verhalten gegen NH_3 s. S. B 456. Brom zersetzt vollständig; Jod wirkt langsam ein unter Bildung des oben beschriebenen $Fe(CO)_2J_2Py_2$, das sich dann in $FeJ_2 \cdot 6Py$ umwandelt. Cyangas liefert $Fe(CO)_2(CN)_2Py$, s. S. B 454. NO, unverdünnt, ruft Verbrennung von $Fe_2(CO)_4Py_3$ hervor, bei gemäßigter Einwirkung entstehen Nitrosyle (s. S. B 460).

Literatur S. B 460.

Die Zersetzung durch Säuren verläuft ähnlich wie bei $Fe_2(CO)_5en_2$, je nach Bedingungen etwas verschieden, indem viel Ferrosalz und wenig Eisencarbonyl entsteht (s. unten); die dabei entwickelten Mengen CO und H_2 sind wechselnd, die freiwerdende H_2-menge steigt bisweilen auf 50% der Theorie an[104]).

$Fe_3(CO)_7Py \cdot 3\,H_2O$. Bei Zersetzung von $Fe_2(CO)_4Py_3$ mit kalter verdünnter Schwefelsäure, entsteht eine tiefrote Lösung, deren Ätherauszug nach Trocknen und Verdampfen tiefrote Kristalle der angegebenen Zusammensetzung hinterläßt, die sich auch in organischen Solventien leicht lösen. Sehr beständig gegen Alkalien, wird aber von Säuren in der Hitze zersetzt[104]).

$Fe(CO)_5 \cdot (C_{16}H_{10}O_2N_2)Py_2$, eine Additionsverbindung des Carbonyls mit Indigo und Pyridin, erhielten Kunz und Kress[72]) beim Erhitzen von $Fe(CO)_5$ und Indigo in Pyridinlösung in dunkelgrünen Prismen, die bei 120° im Vakuum Pyridin verlieren, und **$Fe(CO)_5$ $(C_{16}H_{10}O_2N_2)$** liefern. Bei Anwendung eines geringen Überschusses an $Fe(CO)_5$ entsteht die Verbindung **$Fe_2(CO)_7$ $(C_{16}H_{10}O_2N_2)$**, während bei größerem Überschuß die zuerst grüne Pyridinlösung unter Entwicklung von 5 CO rot wird und dann pyridinfreie gelbrote Prismen von $Fe(C_{16}H_{10}O_2N_2)$ gibt[72]).

Eisennitrosyle.

Die Einwirkung von NO auf Eisencarbonyle ist zuerst von R. L. Mond und Wallis[29]) untersucht worden (s. unten); als später dann bei verschiedenen anderen Verbindungen die Ersetzbarkeit von CO durch NO festgestellt war, hat Manchot mit mehreren Mitarbeitern[96, 97]) die Frage nach der Überführbarkeit von Eisencarbonyl in -nitrosyl nochmals bearbeitet.

$Fe(NO) \cdot xCH_3OH$ ($x = \sim 2$). Läßt man nach Manchot und Gall[96]) auf 10 ccm $Fe(CO)_5$ in 50 ccm wasserfreiem CH_3OH am besten bei Raumtemperatur NO längere Zeit einwirken, so entsteht ein schwarzer mikrokristallinischer Niederschlag, der nach Auswaschen mit CH_3OH und $(C_2H_5)_2O$ die oben angegebene Zusammensetzung besitzt, aber nur bei niederer Temperatur eine Zeitlang haltbar ist; an der Luft wird er gelb bis rotbraun. Bei höherer Temperatur wird CH_3OH abgegeben und es entsteht (im Argonstrom) Fe_2O_3, indem das NO oxydierend wirkt. Säuren zersetzen, aber ohne Entwicklung von H_2, da dieser das NO zu N_2O oder N_2 reduziert. In anderen Lösungsmitteln geht der Ersatz von CO durch NO weniger glatt vonstatten.

Eisentetranitrosyl, $Fe(NO)_4$, entsteht nach Manchot und Enk[97]), wenn man über $Fe(CO)_5$ NO kondensiert und in einer druckfesten Messingbombe auf 44° bis 45° erhitzt. Die Reaktion artet leicht in eine explosionsartige Verbrennung aus und darf daher nur mit höchstens 1 g $Fe(CO)_5$ durchgeführt werden. Nach dem Abkühlen auf etwa — 70° findet man im oberen Teil der Bombe schwarze verfilzte Nadeln, unten derbere Kristalle von $Fe(NO)_4$; diese rauchen an der Luft und zeigen Druck, der aber allmählich bei 0° auf 0 abnimmt und vielleicht durch Verdampfen anderer Nitrosyle, vielleicht durch NO-Abspaltung verursacht wird. Manchot und Enk[97]) betrachten $Fe(NO)_4$ als ein Derivat des nullwertigen Eisens, wonach NO rein koordinativ gebunden ist (vgl. Konstitution der Eisencarbonyle).

$Fe(NO)_4$ ist sehr reaktionsfähig, es verbrennt im erwärmten O_2 unter Funkensprühen. Mit verdünnter H_2SO_4 bildet sich eine Lösung von $Fe(NO)SO_4$; das beim Lösungsvorgang entweichende Gas enthält viel NO, wenig N_2, kein N_2O. Die bei rein koordinativ gebundenem NO zu erwartende H_2-Entwicklung findet nicht statt; Manchot und Enk nehmen an, daß sie infolge Reduktion von NO durch H_2 nicht

Literatur S. B 460.

zur Beobachtung kommt; vielfach ist wirklich das Verhältnis $N_2 : NO = \sim 1:6$, doch kann die Bildung von N_2 auch aus einer Oxydation der $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung erklärt werden (vgl. Verhalten von NO zu Fe^{II}, S. B 98); konzentrierte H_2SO_4 liefert eine rote Lösung.

$Fe(NO)_4$ gibt mit flüssigem NH_3 unter Aufbrausen und Wärmeentwicklung eine schwarzbraune Flüssigkeit, die einen schwarzen Stoff $Fe(NO)_2NH_3$(?) zurückläßt. Mit Pyridin entsteht eine braune Lösung, die nach dem Filtrieren gelbe Kristalle liefert. Anilin und Pyrrol reagieren gleichfalls, Hydrazin unter Feuererscheinung. Für die Beurteilung der Konstitution der Roussinschen Verbindungen ist es bemerkenswert, daß $Fe(NO)_4$ mit KSH $[Fe_4(NO)_7S_3]K$, mit HSC_2H_5 $Fe(NO)_2SC_2H_5$, mit Thiosulfat $Fe(NO)_2S_2O_3K$, mit Xanthogenat $Fe(NO)_2(SCSOC_2H_5)_2$ liefert[97]).

$FeNO \cdot 3\,Fe(CO)_5$. Bei Behandlung von $Fe_2(CO)_9$ mit NO tritt bis 60° keine, oberhalb 100° eine unübersichtliche Zersetzungsreaktion ein. Zwischen 80° und 85° bildet sich unter Abgabe von wenig CO nach $2\,Fe_2(CO)_9 + NO = FeNO \cdot 3\,Fe(CO)_5 + 3\,CO$ eine rote Flüssigkeit, die bei Destillation unter Verlust der Farbe $Fe(CO)_5$ und ein braunes Pulver liefert. Analysen stimmen auf die angegebene Zusammensetzung schlecht, nähere Angaben fehlen (Mond, Wallis[29]).

Fe(CO)(NO)Py(?). Bei sehr gemäßigter Einwirkung von NO (Verdünnung mit N_2) auf $Fe_2(CO)_4Py_3$ scheint diese braune Verbindung zu entstehen. Wirkt NO unverdünnt ein, so wird alles CO ausgetrieben, doch war eine einheitliche Verbindung nicht zu isolieren[104]).

$Fe_2(NO)_4J_3$ wird nach Hieber, Bader[102]) erhalten, wenn man bei 75° bis 80° reines NO über $Fe(CO)_4J_2$ leitet; unter Schmelzen entweichen CO und J; die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer schwarzen grobkristallinen Masse, die in N_2 zum Teil in tiefbraunen Nadeln sublimiert; an Luft und beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Mit Säuren bildet sich Ferrosalz.

Literatur für Eisencarbonyle und -nitrosyle.

1891.

1) Mond, Quincke, Ber. chem. Ges. **24**, 2248; Chem. News, **63**, 301; **64**, 20; Journ. chem. Soc. **59**, 604.
2) Mond, Langer, Journ. chem. Soc. **59**, 1090; Chem. News, **64**, 294; Bull. soc. chim. (3) **8**, 294.
3) Roscoe, Scudder, Ber. chem. Ges. **24**, 3845.
4) Berthelot, C. R. **112**, 1343; Bull. soc. chim. (3) **7**, 434; Ann. chim. phys. (6) **26** (1892), 572.
5) Garnier, Compt. rend. **113**, 189.

1892.

6) Mond, The Engineer **1892**, 498; Ref. Journ. Soc. chem. Ind. **11**, 750.
7) Guntz, Compt. rend. **114**, 115; Bull. soc. chim. (3) **7**, 281.

1893.

8) Gladstone, Chem. News, **67**, 94; Phil. Mag. (5) **35**, 204.
9) Armstrong, Chem. News **67**, 153.
10) Mond, Journ. Pharm. chim. [5] **27**, 575.
11) Perkin, Chem. News **67**, 155; Proc. chem. Soc. **9**, 65.

1896.

12) Ferreira da Silva, Bull. soc. chim. (3) **15**, 835.

1899.

13) van Breukeleveen, ter Horst, Het Gas **1899**, 171; Journ. Gasbel. **42**, 750; Rec. trav. chim. **19** (1900), 27.

1905.

14) Dewar, Jones, Proc. R. Soc. A. **76**, 558.

1907.

15) Dewar, Jones, Proc. R. Soc. A. **79**, 66.

1909.

16) Friend, Theory of Valency, S. 117 (Longmans 1909).
17) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet d. anorg. Chem. S. 249 (2. Aufl., Vieweg 1909).

1910.

18) Mond, Hirtz, Cowap, Z. anorg. Chem. **68**, 207; Journ. chem. Soc. **97**, 798.

1911.

19) Oxley, Proc. Cambr. phil. Soc. **16**, 102.
20) Stoffel, Chem. Weekbl. **8**, 722.

1913.

21) Stoffel, Z. anorg. Chem. **84**, 56.
22) Simmersbach, Stahl u. Eisen **33**, 2027.
23) Dewar, Proc. R. Soc. Lond. A. **89**, 158.

1920.

24) Moser, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 125.
25) Sinding-Larsen, D.R.P. 338661 (2. 4. 1920).

1921.

26) Spurrier, Journ. Amer. ceram. Soc. **4**, 923; Chem. Zbl. **1922** II, 688.

1922.

27) Bunte, Terres, Gas- u. Wasserfach **65**, 145.
28) R. L. Mond, Wallis, Journ. chem. Soc. **121**, 29.
29) R. L. Mond, Wallis, Journ. chem. Soc. **121**, 32.

1923.

30) Freundlich, Cuy, Ber. chem. Ges. **56**, 2264.
31) Freundlich, Wosnessensky, Kolloid-Z. **33**, 222.
32) B.A.S.F., D.R.P., 407085 (25. 11. 1923); Ch. Zbl. **1925**, I, 743.

1924.

33) Freundlich, Malchow, Z. anorg. allg. Chem. **141**, 317.
34) I. G. Farbenind., D.R.P. 448036 (4. 12. 1924); Ch. Zbl. **1927**, II, 1881.
35) I. G. Farbenind., D.R.P. 460328 (25. 5. 1924); Ch. Zbl. **1928**, II, 281.
36) B. A. S. F., Franz. Pat. 583027 (21. 6. 1924); Ch. Zbl. **1925**, I, 2134.
37) Diepschlag, Consbruch, Stahl u. Eisen **44**, 1250.
38) I. G. Farbenind., D.R.P. 428042 (12. 8. 1924); Ch. Zbl. **1926**, II, 311.
39) B. A. S. F., D.R.P. 416995 (10. 8. 1924); Ch. Zbl. **1926**, I, 560.
40) B. A. S. F., Engl. Pat. 244895 (26. 11. 1924); Ch. Zbl. **1926**, I, 3639.
41) B. A. S. F., Amer. Pat. 1591526 (29. 4. 1924); Ch. Zbl. **1926**, II, 1607.
42) I. G. Farbenind., D.R.P. 452066 (31. 8. 1924); Ch. Zbl. **1928**, I, 2303.
43) I. G. Farbenind., 447130 (2. 2. 1924); Ch. Zbl. **1927**, II, 1320.
44) I. G. Farbenind., 448620 (15. 1. 1924); Ch. Zbl. **1927**, II, 2139.
45) I. G. Farbenind., 475269 (17. 6. 1924); Ch. Zbl. **1929**, II, 79.

1925.

46) I. G. Farbenind., D.R.P. 447647 (6. 1. 1925); Ch. Zbl. **1927**, II, 1881.
47) I. G. Farbenind., D.R.P. 449738 (23. 1. 1925) Zusatz zu 447647; Ch. Zbl. **1927**, II, 2703.
48) Welo, Nature **116**, 359; Ch. Zbl. **1925**, II, 2309.
49) I. G. Farbenind., Franz. Pat. 608415 (28. 12. 1925); Ch. Zbl. **1926**, II, 2494.

50) I. G. Farbenind., Engl. Pat. 248683 (14. 12. 1925); Zus. zu Engl. Pat. 244895; Ch. Zbl. **1926**, I, 3639 u. II, 683.
51) I. G. Farbenind., Engl. Pat. 250132 (25. 11. 1925); Ch. Zbl. **1926**, II, 1607.
52) B. A. S. F., Franz. Pat. 597727 (7. 5. 1925); Ch. Zbl. **1926**, I, 1684.
53) B. A. S. F., Franz. Pat. 597517 (1. 5. 1925); Amer. P. 1722076; Ch. Zbl. **1926**, I, 1914 u. **1930**, I, 1672.
54) Muraour, Chim. et Ind. **14**, 851.
55) B. A. S. F., Franz. Pat. 598751 (25. 5. 1925); Ch. Zbl. **1926**, I, 1914.
56) I. G. Farbenind., D.R.P. 441179 (18. 1. 1925); Ch. Zbl. **1927**, I, 2135.
57) I. G. Farbenind., D.R.P. 436369 (13. 2. 1925); Ch. Zbl. **1927**, I, 216.
58) I. G. Farbenind., D.R.P. 440770 (13. 1. 1925); Ch. Zbl. **1927**, I, 1889.
59) I. G. Farbenind., D.R.P. 442718 (6. 1. 1925); Amer. P. 1725619. — Ch. Zbl. **1927**, I, 2788 u. **1930**, I, 1672.
60) I. G. Farbenind., D.R.P. 447466 (10. 2. 1925); Ch. Zbl. **1927**, II, 1513.
61) I. G. Farbenind., D.R.P. 447523 (6. 1. 1925); Amer. P. 1614625. Ch. Zbl. **1927**, II, 1513.
62) I. G. Farbenind., Franz. Pat. 609204 (15. 12. 1925); Ch. Zbl. **1926**, I, 2632.
63) I. G. Farbenind., D.R.P. 474416 (9. 1. 1925); Zus. zu 422269; Ch. Zbl. **1929**, II, 339.
63a) Chem. Fa. von Heyden, A.-G., D.R.P. 491855 (10. 11. 1925); Ch. Zbl. **1930**, I, 2609.
63b) I. G. Farbenind., D.R.P. 493778 (11. 6. 1925); Ch. Zbl. **1930**, I, 2965.

1926.

64) Frydlender, Rev. prod. chim. **29**, 1.
65) I. G. Farbenind., Engl. Pat. 249162 (15. 3. 1926); Zus. zu Engl. Pat. 226731; Ch. Zbl. **1925**, I, 3028 u. **1926**, II, 2258.
66) Longinus, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **23**, 268.
67) Ferreri, Giorn. chim. ind. appl. **8**, 314; Ch. Zbl. **1926**, II, 1808.
68) Wa. Ostwald, Auto-Technik, **15**, 5.
69) Berkmann, Zocher, Z. phys. Chem. **124**, 318.
70) Plotnikow, Karschulin, Z. Phys. **38**, 502.
70a) Sims, Mardles, Trans. Farad. Soc. **22**, 363.

1927.

71) Brill, Z. Krist. **65**, 85.
72) Kunz, Kress, Ber. chem. Ges. **60**, 367.
73) Speyer, Wolf, Ber. chem. Ges. **60**, 1424.
74) Gen. El. Co., Engl. Pat. 300691 (18. 8. 1927); Ch. Zbl. **1929**, I, 1503.
75) I. G. Farbenind., Franz. Pat. 33809 (30. 6. 1927); Ch. Zbl. **1929**, II, 2259.
76) I. G. Farbenind., Franz. Pat. 33951 (1. 8. 1927); Ch. Zbl. **1929**, II, 2259.
77) Scheuermann, Diss. Heidelberg 1927.
78) Parker, Gas Journ. **178**, 361.
79) Freundlich, Patscheke, Zocher, Z. phys. Chem. **128**, 321 u. **130**, 289.
79a) I. G. Farbenind., D.R.P. 490415 (5. 5. 1927); Ch. Zbl. **1929**, I, 1039 u. **1930**, I, 1990.

1928.

80) Mittasch, Z. angew. Chem. **41**, 587 u. 827.
81) Warburg, Negelein, Naturwiss. **16**, 387 u. 856; Z. Biochem. **204**, 495.
82) Hieber, Bader, Ber. chem. Ges. **61**, 1717.
83) Hock, Stuhlmann, Ber. chem. Ges. **61**, 2097.
84) Hieber, Sonnekalb, Ber. chem. Ges. **61**, 2421.
85) Drechsler, Z. Elch. **34**, 320.
86) Hieber, Sonnekalb, Ber. chem. Ges. **61**, 558.
87) Reihlen, v. Friedolsheim, Oswald, Lieb. Ann., **465**, 72, 83.
87a) Griffith, Holliday, Journ. Soc. chem. Ind. **47**, Transact., 311.

1929.

88) Hieber, Sonnekalb, Ber. chem. Ges. **62**, 422.
89) Hock, Stuhlmann, Ber. chem. Ges. **62**, 431.
90) Hieber, Ber. Heidelbg. Ak. Wiss. 1929, Nr. 3, 3—9.
91) Hock, Stuhlmann, Ber. chem. Ges. **62**, 2690.
92) Manchot, Lieb. Ann. **470**, 261.
93) Eyber, Z. phys. Chem. A. **144**, 1.
94) Roth, Z. angew. Chem. **42**, 981.

95) Trautz, Badstübner, Z. Elch **35**, 799.
96) Manchot, Gall, Lieb. Ann. **470**, 271.
97) Manchot, Enk, Lieb. Ann. **470**, 275.
98) Reihlen, Gruhl, v. Heßling, Lieb. Ann. **472**, 268.
99) Trautz, Ludewigs, Ann. Phys. (5) **3**, 409.
99a) I. G. Farbenind., Franz. Pat. 674216 (29. 4. 1929); Chem. Zbl. **1930**, I, 1990.

1930.

100) Hieber, Naturwiss. **18**, 33.
101) Trautz, Zürn, Heräus Festschrift (G. M. Albertis Hofbuchhandlg. Bruno Clauß, Hanau 1930).
102) Hieber, Bader, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 193.
103) Hieber, Ries, Bader, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 215.
104) Hieber, Sonnekalb, Becker, Ber. chem. Ges. **63**, 973.
105) Hieber, Becker, Ber. chem. Ges. **63**, 1405.
106) Tausz, Görlacher, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 95.



Druck von August Pries in Leipzig.

Notitia Cœrulei Berolinensis nuper inventi.

Pictores, qui coloribus suis oleum admiscent, paucos illorum habent, quibus cœrulea exprimant: eosque tales, ut jure commodiores desiderent. Ex vulgaribus enim alius mixturam cum oleo non respuit quidem, sed non diu in opere durat; subviridis, subpallidus, ferrugineus, aut planè sordidus fit: Alius constans quidem & satis pulcher, sed arenosus est, & hoc vitium, quô ad subtiliorem artificis laborem est incommodus, si vel anni spatium in eo terendo consumeretur, non tolli potest. Optimus omnium, quem vulgo Ultramarinum sive Azurinum vocant, qui ex lapide Lazuli conficitur, non modo pretio suo multos deterret; sed & aliorum colorum mixturam non libenter admittit; & hinc tantum in eminentiis pulchritudinem suam monstrare potest: ad umbras in utilis est. Hoc justum artificum desiderium cœruleus color, qui ante aliquot annos hic Berolini inventus est, & nunc, post varia variorum accuratissima examina, audacter in scenam prodit; si non explere, certè lenire potest. Nihil enim harum incommoditatum habet: In oleo splendorem suum potissimum ostendit. Ubique vero, in aqua, in oleo, & aliis liquoribus, quibus pingi potest, tam durabilis reperitur, quam qui maxime. Aqua illa fortis, ut à Chymicis appellatur, quæ omnia arrodit aut dissolvit, eum adeò non mutat, multo minus exstinguit, ut potius lucidiorem reddat. Et ut quædam cærulei coloris genera in encaustica pictura (Schmeltz-Werck / *émail*,) adhiberi possunt, & igne, ut ita dicam, sicco non delentur: sic novus hic color igni humido (quod nomen aquæ illi forti & omnia destruenti, meritò dari potest) fortius resistit, quem vix alius ex omnibus colorum generibus perferre potest. Hinc multo minus leviores & communiores pictorum explorationes timet, ut: succum ex malis citreis expressum &c. Non mutatur in loci, aut aeris sive tempestatis mutatione. Vivit in calce viva, ejusque album,

ut gemma aurum, distinguit. Sicut ex materia subtilissima concrevit, ita & in pulverem subtilissimum conteri potest. Et quod prima vice non satis comminutum est, secunda ac tertia perficitur, ita tamen, ut singulis vicibus, siccus factus, aqua pura rursus irrigetur, Quem vero laborem ab iis tantum exigere solet, qui eo in minima illa pictura, quam miniaturam vocant, commodius uti volunt. Cæteri pictores vel cultello, quibus colores in tabella miscent, facili negotio eum comminuere possunt. Propter hanc subtilitatem loca, quibus penicillo illinitur, mirifice tegit, & præ aliis coloribus extendi potest. Præterea non modo ignobilioribus sui generis coloribus superinduci, & extantiora illuminare; sed & rugas, sinus, & profundiora picturæ loca adumbrare potest. Hinc duplicis generis est: Alterum obscurius & ad exprimendam umbram accomodatius: alterum lucidius, non cerussa aut alio albo mixtum, sed statim in primo artis partu hoc habitu comparens. Ita ut obscurius hujus coloris genus ex lucidiori factum, & quasi contractum, sive, ut quidam loquuntur, concentratum sit. Pictores minorum gentium, qui hunc colorem communi miscendi consuetudine metiuntur, lucidius genus ejus raro desiderant, obscurius modo quærunt, & illi album admiscentes, lucem per gradus addunt. Quibus vero oculi eruditiores sunt, statim vident, colori, qui ex obscuro suo per admistionem albi ad clariorem gradum ascendit, non tantum luminis & venustatis in esse, ac illi, quem natura dilutiorem protulit. Cæterum innocuus est, nihil hic arsenici est, nihil sanitati contrarium, sed potius medicina. Sine periculo ea, quæ ex Saccharo fiunt, hoc colore pingi, & comedi possunt. Tirones pictorum securius penicilla, quibus eum tabulæ illinunt, per labia trahere possunt; quod aliis coloribus pingentes non sine vitæ periculo facerent. Pretium denique, quo parabilis est, vix decimam partem carissimi Utramarini attingit. Et copia ejus, quæ Berolini, apud Regiæ Societatis Scientiarum Bibliopolam haberi potest, tanta est, quantam vel prodiga artificum manus ad opera sua exornanda desiderare potest.

Älteste anonyme Veröffentlichung über Berlinerblau in Miscellanea Berolinensia, Berlin 1710, S. 377–378.

tuor forte lustra, demum deprehenso, innotuit. *Alcali*, e *carbone animali*, extrahit substantiam talem; certe non aliam, quam de *Ignescente* materia, principali quantitate, participantem. Cum hujusmodi, sic imbuto, alcali, si præcipitetur solutio Vitrioli, conveniente proportione; conciliatur inde pulvillo ferri, color pulchre *cæruleus*.

CCXXXI.

Experimentum primum, quomodo acciderit, operæ pretium erit, ad perpetuam rei gestæ memoriam, consignare. Degebat tum temporis hic Berolini, Chymiæ curiosus indagator, Dippelius, Laboratorio, uti vocant, commodo instructus. Tractabat, inter alia tentamina, oleum Empyreumaticum *animale*, cum Sale *Tartari*, sæpius repetitis abstractionibus. Habebat hujusmodi *Salis*, ab expulsione iterata illius olei, residui, bonam quantitatem, in Vitris sepositam. Aderat etiam alius artifex, *Diesbach* nomine, qui pictoriam illam *Laccam*, ut appellant, conficiebat, quam *Florentinam*

vocant. Parabat hanc, e *Coccinella* cum alumine excocta; cui parum Vitrioli *Martialis*, Anglici, admiscere consueverat: quod decoctum, cum *Sale alcalico Tartari* præcipitare solebat, more usitato. Cum aliquando decoctum suum paratum haberet, videret autem farraginem *Salis Tartari* Dippeliani, tanquam emeritam sepositam, rogat hunc, ut quantitatem aliquam hujus ipsi permittat, pro colore suo præcipitando, neque gravatim impetrat. Absolvit, consueto more, negotium suum. Reperit pulverem suum coloratum, non inamœno aspectu; sed ob magnam quantitatem adhibiti, pro sua consuetudine, aluminis, pallidiorem. Dum autem hunc, sua Enchirisi, concentrare veluti aggreditur, quanto magis hoc procedit, tanto magis *purpureum* colorem, in *cæruleum*, imo tandem profunde *cyaneum*, aut gentianellæ *minima*, æmulum, transire conspicit. Nesciebat adhuc, quod illud Sal Tartari, alio usu, jam alia quacunque qualitate imbutum fuerit. Advocat

Dippelium, qui statim agnoscens illud Sal Tartari, consilium inde capit, effectum similem, etiam simpliciore impraegnatione talis salis, absolvendi. Succedit satis commode negotium; & capit hinc natales suos, *Azureum* illud *Cæruleum Berolinense*.

CCXXXII.

Non placet, præsente loco, cui etiam non competit proprie, de circumstantiis aliquibus peculiaribus, hujus præparationis prolixe loqui. Illud in genere attigisse suffecerit, quod hoc corpus, colore tali imbutum, quando *justam depurationem* assecutum est, a nullo Spiritu acidissimo amplius attingatur, nedum alteretur. Quod ante debitam hanc depurationem, neutiquam sustinet, quin potius totum rursus *dissolvatur*, & cæruleum suum colorem in rubrum, & in ipso liquore *dissolutum*, transmutet.

CCXXXIII.

Illud autem silentio præterire non placet, quod effectus ille colorem cæruleum, per tale Sal alcali, producendi, etiam in *nudo*

Entdeckungsgeschichte des Berlinerblau aus G. E. Stahl: Experimenta, observationes, animadversiones CCC numero chymicae et physicae, Berlin 1731, S. 281 – 283.

Erste Mitteilung über das Verfahren zur Darstellung von Berlinerblau von J. Woodward (Phil. Trans. **33** [1724] S. 15) und älteste wissenschaftliche Untersuchung über Berlinerblau von J. Brown (Phil. Trans. **33** [1724] S. 17ff.

IV. *Præparatio Cærulei Pruſſiaci ex Germaniâ miſſa ad* Johannem Woodward, *M. D. Prof. Med. Greſh. R. S. S.*

℞ TArtari crudi & Nitri crudi Siccati ad ℥iiii. Pulveriſentur minutiſſime, & commiſceantur, deinde admoto igneo carbone detonentur, & habebis Salis Tartari extemporanei ℥iiii. Dum adhuc calidum eſt hoc Sal, pulveriſetur ſubtiliſſime, & addantur ſanguinis Bovini probe exſiccati & ſubtiliſſ. pulv. ℥iiii. Hæc, bene

bene mixta, indantur crucibulo, ut tertia pars vacua ſit; impoſito dein operculo igni committatur, & circumdetur crucibulum carbonibus, ut ſenſim ardeſcat, & materia ſine præpropera accenſione flammam concipiat & igneſcat. In hoc ignis gradu teneatur materia, donec flamma & accenſio remittat; augeatur demum ignis, ut valde candeat materia, & parum flammæ e crucibulo amplius emineat. Remove demum ab igne crucibulum, & materiam mortario ingeſtam leviter contere, & ad manus habeto aquæ ferventiſſimæ pluvialis libras 4 ponderis civilis, cui materiam, adhuc ferventem, immittas, & per ſemihoræ ſpatium coque; decoctum per linteum coletur, & materia remanens nigra, aquæ portioni denuo affuſa, igni iterum apponatur, coquatur, & percoletur; id quod eouſque continuandum, donec ſalſedo & acrimonia omnis e materia ſit elixiviata, & aqua redeat inſipida. Humores omnes in linteo & materia reſiduos, fortiter exprime, & ubi ſingula in unum colligeris, igni iterum committe, & ad remanentiam 4 librarum evapora, & ulteriori uſui ſerva, ſub. No. 1.

℞. Porro Vitrioli Anglici ad albedinem leviter calcinati ℥i. ſolvatur in Aquæ pluvial: ℥vi. filtretur per chartam & ſignetur: No. 2.

℞. Denique Aluminis crudi ℥viii. Solvatur in libris 4. aquæ ferventiſſimæ ad omnimodam Aluminis conſumptionem, hoc rite peracto, adjunge ſolutionem Vitrioli ſub No. 2. aſſervatam, quæ ex igne fervens ingeratur ollæ ſatis magnæ & amplæ, & cum lixivio No. 1. ſeorſim bene fervefacto, combinetur. Fiet ex continenti magna ebullitio, & apparebit color viridis montani ſeu chryſocollæ; effundatur alternis vicibus, durante ebullitione, ex uno vaſe in aliud, qua ceſſante, quieti committe. Tum linteo inſinuetur, ut aquoſitas tranſeat, color vero in linteo remaneat; ſi igitur nihil humiditatis amplius diſtillet, cum ſpathula lignea e linteo

c linteo in ollam novam minorem remove; ſuperfunde poſtea ſpiritus ſalis comm. ℥ii. vel ℥iii. & ſtatim apparebit color cæruleus pulcherrimus: quæ probe mixta per noctem quieſcant, quo facto aquæ pluvialis magna quantitas addatur, in gyrum moveatur ſpathula, & poſteaquam reſedit materia, aqua decantetur, & recens aqua ſuperfundatur, & eouſque labor reiteretur, donec omnis acrimonia ſit deſumpta, & aqua inſipida defluat; hoc pacto præcipitatum tuum ſummè cæruleum linteo expanſo ingere, ut aqua diſtillet, ſenſimq; color calore leni exſiccetur uſui.

N. B. Calcinatio magni momenti eſt in hoc opere, nam color cyaneus & cæruleus obſcurus ortum ſuum trahit a calcinatione levi, mediocri, & forti ſanguinis arefacti cum ſale Tartari, & inde diverſitas coloris.

Lixivia ferventiſſima uno eodemque feſtinatiſſimo actu ſunt confundenda.

V. *Obſervations and Experiments upon the foregoing Preparation. By Mr.* John Brown, *Chymiſt, F. R. S.*

DR. *Woodward* having lately communicated a Paper (which he receiv'd from another hand) to this Society, containing a Proceſs for making the *Pruſſian* Blue. I was willing to go thro'. it exactly, according to the Proportions there preſcrib'd; and obſerv'd that by a Calcination of ℥4 of Blood dry'd, with ℥4 of *Sal Tartari*, in two Hours time that Part of the Operation was over, and a black ſpongy Subſtance remain'd in the Crucible weighing ℥4. a Diſſolution of which being made in boiling Water and afterwards filtred, the Remainder, when dried, weigh'd 9 Drachms,

9 Drachms, *Avoirdup.* the former having been weigh'd by the ſame kind of Weight.

The Loſs in the Diſſolution and Filtration of the Vitriol and Alum, is not worth taking Notice of, they having both been very clean before they were diſſolv'd. The Mixtures being made as preſcrib'd, with the Addition of the *Spiritus Salis*, the Product was a very fine Blue, which when well edulcorated by frequent Waſhings, and after that thoroughly dried weigh'd ℥1. or a little more, and entirely anſwer'd the Character the Author gave of it.

Among the ſeveral Experiments that were made with theſe Liquors, I mean the *Lixivium* with Blood, the Solution of Vitriol, the Solution of Alum, and the Spirit of Salt, tho' they always produced a Blue, yet that Blue differ'd in Degrees of Colour, according to the varied Proportions of the Vitriol and Alum, and the Colours produc'd from theſe ſeveral Proportions were each of them improv'd by the Addition of the *Sp. Salis.*

I ſhall mention only two of the ſeveral I tried, in one of which the Alum was entirely left out, and a pale Blue produc'd; in the other, the Proportions of Vitriol and Alum were equal, and a very deep Blue was produc'd.

Theſe Differences in Colour, ariſing from the ſeveral Proportions of the Vitriol and Alum, are only mention'd to confirm the Truth of the Author's Preſcript, as being the moſt exact and beſt proportion'd to produce the fineſt Colour, of any I have try'd. The only Misfortune he takes notice of, as attending his Preſcript, is what may happen in the Calcination.

It would be curious to know what gave the firſt Hint for the Production of ſo fine a Colour, from a Combination of ſuch Materials; eſpecially when we come to conſider, that the Blood has the greateſt and principal Share

Komplexe Cyanide des Eisens.

H. Carlsohn-Leipzig.

Geschichte.

Berlinerblau, die älteste der komplexen Eisencyanverbindungen, ist durch einen Zufall zwischen 1704 und 1710 in Berlin aufgefunden worden. G. E. Stahl[1e]), der Schöpfer der Phlogistontheorie, schildert diesen Vorgang „ad perpetuam rei gestae memoriam" recht anschaulich (s. die Wiedergabe des Originals, Tafel 1): Der Chemiker Dippel*) hatte in seinem Laboratorium eine größere Menge „Weinsteinsalz" beiseitegestellt, das zur Behandlung des brenzlichen Tieröles gedient hatte, aber für diesen Zweck nicht mehr brauchbar war. Diesen Rest von „Sal alcalicus Tartari" erbat sich Diesbach, welcher (als Färber oder Farbenhersteller) Florentinerlack bereitete, indem er eine Abkochung von Cochenille mit Alaunlösung unter Zusatz von Eisenvitriol mit Alkali fällte. Als er das Dippelsche Salz zur Fällung benutzte, erhielt er, wie gewöhnlich den roten Farbstoff, der aber bei der weiteren — nicht mitgeteilten — „Konzentrierung" zuerst dunkel-, dann enzianblau wurde. Die überraschende Beobachtung wurde Dippel mitgeteilt, der schnell einen einfachen Weg fand, um ein „Alkali" zu bereiten, das den blauen Farbstoff lieferte. Diese Entdeckung scheint alsbald gewerblich verwertet worden zu sein; denn bereits 1710 erschien in den „Miscellanea Berolinensia"[1a]) eine anonyme Veröffentlichung nach Art einer Werbeschrift (s. die Wiedergabe Taf. 1), in der die Vorzüge des neuen Farbstoffes (Ungiftigkeit, Billigkeit) in geschickter Weise hervorgehoben werden und seine Bezugsquelle mitgeteilt ist, nicht aber das Verfahren zur Darstellung, das offenbar geheim gehalten wurde. Dies gelang aber nur kurze Zeit, denn 1724 veröffentlichte Woodward[1b]) in England die Arbeitsvorschrift, die er aus Deutschland erhalten hatte (vgl. die Wiedergabe Taf. 2 und [1c]): Getrocknetes Blut wird mit Alkali (aus Weinstein und Salpeter) kalciniert und der Rückstand ausgelaugt. Mit der Lauge (Blutlauge) wird ein Lösungsgemisch von Alaun und Eisenvitriol versetzt; es entsteht ein grüner Niederschlag, der von der Flüssigkeit getrennt und mit Salzsäure behandelt wird, wobei er sich tiefblau färbt. — Unmittelbar auf diese Veröffentlichung folgt die erste wissenschaftliche Untersuchung des Berliner Blau durch John Brown[1c]) (vgl. die Wiedergabe Taf. 2), in der die Zuverlässigkeit der voraufgehenden Vorschrift bestätigt wird.

) Johann Konrad Dippel (10. VIII. 1673 zu Frankenstein bei Darmstadt, † 25. IV. 1734 zu Witgenstein) ist, abgesehen von seinem Anteil an der Entdeckung des Berlinerblau, eine bemerkenswerte Persönlichkeit gewesen. Er war zuerst Theologe und schrieb (pseudonym als Chr. Democritos, E. C. Kleinmann, Cordatus Libertinus) zahlreiche theologische Streitschriften. Später wurde er Mediziner und befaßte sich mit chemischen Untersuchungen (oleum animale Dippelii), die er vorwiegend im Sinne der älteren Alchimisten betrieb. Er hat ein höchst unruhiges Wanderleben geführt. Die Zahl seiner Schriften beträgt ungefähr 70. Eine Biographie Dippels findet man in Ersch-Gruber, Allg. Enzykl. d. Wiss. und Künste, I. Sekt. 25. Teil, Leipzig 1834, F. A. Brockhaus; daselbst Angaben über weitere Biographien. — Von den Lebensumständen Diesbachs ist nichts bekannt.

Brown findet, daß Blut auch durch Fleisch zu ersetzen ist, daß Alaun nicht unbedingt erforderlich sei, aber die Farbe günstig beeinflusse, und endlich, daß das Eisen des Vitriols nicht durch ein anderes Metall ersetzt werden kann; Brown scheint auch das Kupferferrocyanid beobachtet zu haben.

Bereits ein Jahr später (1725) erschienen in den Schriften der Pariser Akademie zwei umfangreiche Abhandlungen des älteren St. F. Geoffroy[1d]), in denen die Mitteilungen von Woodward und Brown sehr ausführlich besprochen, z. T. sogar wörtlich übersetzt sind.

Geoffroy selbst findet bei seinen Versuchen, daß mehrere tierische Stoffe (Wolle, Hirschhorn) das Blut ersetzen können, und er vermutet, daß dies für alle tierischen Stoffe (Haare, Klauen, Knochen, Urin) zutrifft, dagegen sind pflanzliche Stoffe zur Berlinerblaubereitung ungeeignet. Sowohl St. F. Geoffroy wie sein jüngerer Bruder Cl. J. Geoffroy[1f]) (1743) bringen einige neue Beobachtungen am Berlinerblau und besprechen dessen Natur recht ausführlich. Es ist auffällig, daß Stahl[1e]) (1731) weder das Herstellungsverfahren noch auch die englischen und französischen Abhandlungen von 1724 und 1725, gekannt zu haben scheint.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Chemie des Berlinerblau erzielte Macquer[1g]) (1752); er stellte fest, daß der Alaunzusatz der ursprünglichen Vorschrift überflüssig sei. Bei der Behandlung von Berlinerblau mit Alkali erhielt er neben „Eisenkalk" eine neutrale Lösung, die Eisenlösungen wieder blau fällte; er hatte also eine Ferrocyanidlösung in Händen. Das feste Blutlaugensalz ist zuerst von Sage[3a]) und Bergmann[4a]) hergestellt worden.

Daß das „Neutralsalz aus Berlinerblau und Alkali" (gelbes Blutlaugensalz) eisenhaltig ist, wurde von Baumé[3b]) (1773) gezeigt, und Scheele[5]) (1783) sowie Berthollet[6a, 7a, 8a]) (1787) betonten, daß der Eisengehalt für dessen Eigenschaften wesentlich sei. Inzwischen hatte Meyer (Osnabrück)[2]) (1764) auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Berlinerblau die „flüchtige Blutlauge" (Ammoniumferrocyanid) erhalten.

Bahnbrechend für die Entwicklung unserer Kenntnisse von den komplexen Eisencyaniden waren Scheeles Untersuchungen[5]) (1782/1783) „über die färbende Materie im Berlinerblau". Durch Destillation mit Schwefelsäure gewann er aus der Blutlauge (Cyanidlösung) und aus dem Blutlaugensalz (auf anderem Wege auch aus dem Berlinerblau selbst) wässerige Lösungen „von besonderem Geruch und Geschmack" (HCN-lösungen), aus denen sich wieder durch Eisenverbindungen Blutlaugensalz und Berlinerblau herstellen ließen; die Zusammensetzung der „Blausäure" hat Scheele allerdings noch nicht genau ermitteln können, dagegen gelang ihm die erste synthetische Gewinnung von Cyanid, indem er Salmiak auf ein glühendes Kohle-Alkaligemisch einwirken ließ.

Zusammenfassende Berichte über die älteren Untersuchungen des Berlinerblaus findet man bei Macquer[4b]), Wenzel[4c]), Gren[6b]) und Kopp (Geschichte der Chemie, IV, 369).

Nach Scheeles Entdeckung ist in den folgenden drei Jahrzehnten die Entwicklung der Kenntnisse von den komplexen Eisencyanverbindungen aufs engste verknüpft mit den Forschungen über die Blausäure, an denen Berthollet[6a, 7a, 8a]), Curaudau[8b]), Proust[7b, 9]), v. Ittner[10]), Porrett[13, 14, 15]), Thomson[19]) lebhaften Anteil nahmen, und die mit den Untersuchungen von Gay-Lussac[11a, 14a]) und Berzelius[12, 23, 24, 26]) einen gewissen Abschluß fanden. Diese Arbeiten, die sich bereits mit der Konstitution der Komplexcyanide befassen, werden im folgenden Abschnitt (S. B 467) näher besprochen.

Im Jahre 1822 hat Gmelin[28]) durch Einwirkung von Chlor auf gelbes Blutlaugensalz das rote Blutlaugensalz zuerst dargestellt und aus diesem weitere Ferri-

cyanide gewonnen. 1849 entdeckte Playfair[91, 92, 96]) bei der Behandlung der Blutlaugensalze mit starker Salpetersäure die Nitroprusside, die ersten Vertreter der Eisenpentacyanverbindungen, deren Geschichte später (S. B 590) eingehend behandelt wird.

Der geschichtlichen Entwicklung der Technologie der Eisencyanide ist ein besonderer Abschnitt (S. B 637) gewidmet.

Weitere geschichtliche Angaben bei den einzelnen Verbindungen.

Übersicht.

Sowohl von Fe^{II} wie von Fe^{III} leiten sich Cyanverbindungen ab, die wegen ihrer hohen Komplexität unter den Eisenverbindungen eine Sonderstellung einnehmen. Sie zerfallen in zwei Gruppen: Hexacyanide, mit dem Komplex $[Fe(CN)_6]$ und Pentacyanide mit dem Komplex $[Fe(CN)_5R]$, wo R eine neutrale oder saure Gruppe bedeutet. Komplexe mit weniger als 5 CN-resten sind bisher vergeblich gesucht worden.

Während die Pentacyanide nur innerhalb der wissenschaftlich-anorganischen Chemie eine Rolle spielen, reicht die Bedeutung der Hexacyanide weit über deren Grenzen hinaus. In der *analytischen Chemie* dienen Ferro- und Ferricyanide als unentbehrliche Reagentien für die qualitative Analyse und Maßanalyse sowie zur Identifizierung und Trennung gewisser organischer Stoffe.

In der *physikalischen Chemie* sind die halbdurchlässigen Wände aus Schwermetallferrocyaniden für die Untersuchung des osmotischen Druckes von hoher Bedeutung, und die hochgeladenen Ionen $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ werden für alle Fragen nach der Konstitution der Elektrolytlösung herangezogen.

In der *Kolloidchemie* wird Berlinerblau als Typus der Kolloidlösungen vielfach untersucht, während man $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ benutzt, wenn das Verhalten mehrwertiger negativer Ionen gegen Kolloide zu prüfen ist. In der *präparativen Chemie* waren Ferrocyanide mehr als 100 Jahre das alleinige Ausgangsmaterial für Blausäure und Alkalicyanide.

Die Verwendung der Eisencyanverbindung als Farbstoffe, in der *technischen Chemie*, *Photographie*, *Metallindustrie* usw. wird später (S. B 643) behandelt.

Komplexität und Konstitution der Eisencyanverbindungen.

Wenngleich der Begriff der Komplexverbindungen erst in neuerer Zeit einen strengeren Sinn gewonnen hat, so war doch schon um die Wende des 18. Jahrhunderts bei einer Reihe von Chemikern eine deutliche Vorstellung davon vorhanden, daß zwischen den bekannten Eisensalzen einerseits und allen vom Berlinerblau abstammenden Verbindungen andererseits ein Wesensunterschied bestehen müsse; Scheele (1782) allerdings hatte noch Zweifel darüber geäußert, daß man mit einer eisenhaltigen Verbindung $(K_4Fe(CN)_6)$ Eisen solle nachweisen können.

Die Tatsachen, welche auf die besondere Natur der Eisencyanverbindungen hinwiesen, waren folgende: 1. Im Blutlaugensalz ist das Fe nicht mit den sonst üblichen Reaktionen (NaOH, $(NH_4)_2S$) nachweisbar[9]); 2. durch die Bindung des Eisens wird die schwache Blausäure zu einer starken Säure (Berthollet (1803)[7])); 3. bei Austausch der Basis bleibt Cyan mit dem Eisen verbunden (Proust (1806)[9])); bei Elektrolyse wandert Eisen mit Cyan zusammen zum positiven Pol (Porrett (1814)[13, 15])). Hieraus schloß Porrett[13, 15]), daß im Blutlaugensalz Eisen nicht Basis sei, sondern in Verbindung mit Cyan eine besondere Säure bilde, die er als „ferruretted chyazic acid" (zusammengezogen aus carbon, hydrogen, azote) be-

zeichnete. Dieser Auffassung schloß sich Thomson (1819)[19]) an, und Gay-Lussac (1823) kam auf Grund der angeführten Tatsachen und seiner eigenen Untersuchungen über das Cyan zu dem Ergebnis, daß die Säure des Blutlaugensalzes das Radikal „Cyanoferre" enthält. Im Gegensatz hierzu vertraten v. Ittner (1809)[10]), Robiquet[25]) und später Berzelius[23, 24, 26]) (auch in seinem Lehrbuch (1826)) die Ansicht, daß die Säuren $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$ und ihre Salze als Doppelsalze $Fe(CN)_2 \cdot 4RCN$ und $Fe(CN)_3 \cdot 3RCN$ zu betrachten seien; die Begründung dieser Auffassung (Lehrb. II, 770) ist für uns nicht mehr recht verständlich.

Nachdem Gmelin[28]) gezeigt hatte, daß aus der gelben Verbindungsreihe $R_4Fe^{II}(CN)_6$ durch Einwirkung von Cl eine rote Reihe $R_3Fe^{III}(CN)_6$ herzustellen ist, unterschied Liebig (Handwörterbuch der Chemie, III, 66 (1848)) zwei polymere Radikale „Ferrocyan" ($FeCy_6$) und „Ferridcyan" (Fe_2Cy_{12}); diese Auffassung geht darauf zurück, daß damals die Ferrosalze als $Fe^{II}X_2$, die Ferrisalze als $Fe_2^{IV}X_6$ formuliert wurden; mit der Annahme des dreiwertigen Eisens ist $[Fe_2^{IV}(CN)_6]$ durch $[Fe^{III}(CN)_6]$ ersetzt worden. Alle neueren physikochemischen Messungen (osmotischer Druck, Molekulargewicht der Ester, Leitvermögen, Gefrierpunkte usw.) lassen sich nur durch die Annahme der komplexen Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure deuten; ebenso zeigen magnetische Messungen (Pascal[689, 724]), Davidson, Welo[1242]), Biltz[1202])), daß das Eisen in den Hexa- und Pentacyaniden eine außerordentlich viel geringere Susceptibilität besitzt, als in den normalen Eisensalzen, wodurch gleichfalls die Sonderstellung der Cyanide bewiesen wird (vgl. die Tabelle von Klemm[1346])).

Die Hexacyanide des Eisens gehören zu den beständigsten Komplexen, die die anorganische Chemie kennt (Sanigar[1100])). Eine quantitative Bestimmung der Zerfallskonstante ist bisher noch nicht möglich gewesen. Der früher angenommene Zerfall $[Fe(CN)_6]'''' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 6CN'$ ist nach neueren Feststellungen recht unwahrscheinlich; vielmehr scheint — besonders bei erhöhter Temperatur, in Gegenwart von Säuren oder im Licht — ein Zerfall nach $[Fe(CN)_6]'''' \rightarrow [Fe(CN)_5]''' + CN'$ stattzufinden, dem die Reaktion $[Fe(CN)_5]''' + 2H_2O \rightarrow [Fe(CN)_5H_2O]''' + OH'$ $+ HCN$ folgt, also Übergang in Pentacyanid (Näheres S. B 585). Die Pentacyanidkomplexe scheinen wesentlich leichter zu zerfallen als die Hexacyanide, und zwar unter vollständiger Abspaltung der Cyanreste. Durch CN' sind alle Pentacyanide in Hexacyanide überführbar.

Bis in die neueste Zeit hat man sich vielfach bemüht, *Strukturformeln* für die Eisencyanide aufzustellen (Erlenmeyer, Lehrb. d. org. Chemie, 1867, S. 148; Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, 1869; Etard, Bémont[327]); Friedel[360]); Browning[536]); Denigès[877]); Friend[882]); vgl. auch Friend, Textbook of inorg. Chem. IX, 2, 203); sie sollten gewisse Eigentümlichkeiten dieser Stoffe zum Ausdruck bringen, z. B. ihre Unzersetzlichkeit durch Säuren (die bei vielen analogen Verbindungen nicht besteht), die verschiedene Funktion des Eisens und der Alkalimetalle, Isomeriemöglichkeiten usw.; ein näheres Eingehen auf diese Formeln erübrigt sich, da die Formulierungen im Sinne der Wernerschen Anschauung (mit koordinativer Bindung der Cyangruppen)

$$[Fe^{II}(CN)_6]R_4 \text{ und } [Fe^{III}(CN)_6]R_3$$

in Verbindung mit der individuell verschiedenen Komplexbeständigkeit alle gesicherten chemischen und physikochemischen Tatsachen erklären.

Nur bei den Schwermetallsalzen von $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$, insbesondere bei den Eisensalzen, ergeben sich gewisse Schwierigkeiten, die dazu geführt haben, diese Verbindungen als mehrkernige Komplexe aufzufassen (vgl. S. B 565).

Ebenso wie für die Hexacyanide hat sich auch für die Pentacyanide die Wernersche Formulierung erfolgreich durchführen lassen; sie hat überhaupt erst den Zusammenhang der Pentacyanide untereinander und mit den Hexacyaniden klargestellt.

Isomerie bei Eisencyaniden.

Sowohl für Ferro- wie für Ferricyanide sind mehrfach Isomeriefälle beschrieben worden.

Nach Briggs[761]) sollen die Alkaliferrocyanide in zwei stereoisomeren Formen (α und β) auftreten, die sich durch geringfügige Unterschiede der physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Die β-Formen sollen sich in Gegenwart von Essigsäure bilden. Genaue kristallographische Untersuchungen von Bennett[893]) ergaben jedoch, daß die Form des β-Isomeren mit der des α-Isomeren weitgehend übereinstimmt. Ebenso fanden Piutti[774]) und Getman[948]), daß die sichtbaren und ultravioletten Absorptionsspektra der angeblichen Isomeren keine Verschiedenheiten aufwiesen. Später hat Briggs selbst [947, 1272]) in Übereinstimmung mit den erwähnten Messungen seine frühere Angabe zurückgenommen und die tatsächlich zu beobachtenden geringen Unterschiede auf eine Beimischung von $K_3[Fe(CN)_5H_2O]$ zum $K_4Fe(CN)_6$ zurückgeführt.

Ein dem gewöhnlichen (α-)$K_3Fe(CN)_6$ isomeres grünes β-$K_3Fe(CN)_6$ sollte nach Locke und Edwards[530]) entstehen, wenn eine Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ mit einer Säure behandelt und dann mit Alkohol gefällt wird. Außer Unterschieden in der Kristallform werden auch wesentliche chemische Verschiedenheiten angegeben, die Bellucci und Sabatini[760]) veranlaßten, das α-$K_3Fe(CN)_6$ als Nitril, das angebliche β-$K_3Fe(CN)_6$ als Isonitril zu betrachten. Die Isomerie schien sich zu bestätigen, als Getman[948, 1225]) im ultravioletten Absorptionsspektrum der α- und β-Form erhebliche Unterschiede auffand (vgl. Fig. 149, S. B 538). Hauser und Biesalski[775]) kamen jedoch bei einer eingehenden Nachprüfung zu dem Ergebnis, daß das sogenannte β-Ferricyanid nichts anderes als ein mit kolloidem Berlinerblau verunreinigtes $K_3Fe(CN)_6$ wäre.

Dieser Befund wurde aber von Wells[819]) abgelehnt, der die Isomerie wiederum anerkannte. Nach neueren Feststellungen von Briggs[947, 1272]) kann aber auch bei den Ferricyaniden von einer Isomerie nicht die Rede sein; die tatsächlich vorhandenen Abweichungen der unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Präparate sind auf Bildung von Verbindungen $3\,K_3Fe(CN)_6 \cdot K_2[Fe(CN)_5H_2O]$ und ähnlichen zurückzuführen; die Bildung des Aquopentacyanids erklärt sich aus einer Hydrolyse bei der Herstellung. Zu ganz entsprechenden Ergebnissen ist Jimori[1160]) gekommen, welcher zeigte, daß die Kristalltracht von $K_3Fe(CN)_6$ durch $K_2[Fe(CN)_5$-$H_2O]$ wesentlich geändert wird. Das Auftreten des Aquopentacyanids würde auch die von Getman gefundene Verschiedenheit der Spektra erklären und wäre vielleicht auch mit den Befunden von Hauser und Biesalski (s. oben) zu vereinbaren. *Jedenfalls besteht zurzeit kein Grund, eine allgemeine Isomerie bei Ferro- oder Ferricyaniden anzunehmen.*

Über einen Fall von Isomerie beim Ester der Ferrocyanwasserstoffsäure s. S. B 485.

Eine weitere Isomerie wird S. B 491 erwähnt werden.

Hexacyanide des zweiwertigen Eisens, Ferrohexacyanide.

Allgemeine Übersicht.

Bildung und Darstellung:

Darstellung des Ferrocyanid-Komplexes aus seinen Bestandteilen.

Für die Herstellung des Ferrocyanid-Komplexes kennt man verschiedene Wege, die aber alle auf die Reaktion zwischen einfachen Cyaniden und Eisen oder Eisenverbindungen zurückzuführen sind. Beim Kochen von feinverteiltem Eisen mit Cyanid vollziehen sich die Reaktionen:

ohne Luftzutritt: $Fe + 6\,CN' + 2\,H_2O = [Fe\,(CN)_6]'''' + 2\,OH' + H_2$
mit Luftzutritt: $Fe + 6\,CN' + H_2O + O = [Fe\,(CN)_6]'''' + 2\,OH'$

s. hierzu: Geiger[32a]; Liebig[58], Moise[459a], Lance, de Bourgade[492a].

Von größerer Wichtigkeit sind die Reaktionen mit löslichen und unlöslichen Ferroverbindungen:

a) $Fe^{\cdot\cdot} + 6\,CN' \rightarrow [Fe\,(CN)_6]''''$ Haidlen, Fresenius[60, 127].

Als Zwischenprodukt bildet sich hierbei jedoch nicht, wie zu erwarten wäre, $Fe(CN)_2$ sondern ein orangefarbiges Produkt, welches abgesehen vom Wassergehalt die Zusammensetzung $Fe_2(CN)_5K$ hat (Städeler[201]).

b) $Fe(OH)_2 + 6\,CN' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''' + 2\,OH'$ Liebig[58],

c) $FeS + 6\,CN' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''' + S''$ Liebig[58, 58a], Haidlen, Fresenius[60],

d) $FeCO_3 + 6\,CN' + H_2O \rightarrow [Fe(CN)_6]'''' + CO_2 + 2\,OH'$.

Auch Ferrisalze oder $Fe(OH)_3$ können unter Reduktion durch Cyanide in $[Fe(CN)_6]''''$ übergeführt werden (vgl. Technologie S. B 638).

Die Darstellung von Ferrocyanid erfolgte bis um die Mitte des 19. Jahrhunderts fast ausschließlich, später noch vielfach durch Erhitzen (Schmelzen) von Alkalicarbonaten oder -hydroxyden mit stickstoffhaltigen organischen Stoffen in Eisengefäßen und Auslaugen der Schmelze. Trotzdem Scheele[5] deutlich die durch CO_2 zersetzliche „Blutlauge" (KCN) von dem viel beständigeren „Neutralsalz aus Berlinerblau und Weinsteinsalzlauge" ($K_4[Fe(CN)_6]$) unterschieden hatte, wurde doch vielfach angenommen, daß beim Schmelzvorgang selbst die Bildung von Ferrocyanid erfolgte. Liebig[58, 58a] hat aber 1841 darauf hingewiesen, daß bei den Temperaturen des Schmelzens $K_4[Fe(CN)_6]$ allein oder in Gegenwart von K_2CO_3 nicht mehr beständig ist (vgl. S. B 475 und $K_4[Fe(CN)_6]$); er zeigte außerdem, daß auch die erkaltete Schmelze an „Branntwein" kein $K_4[Fe(CN)_6]$ abgibt, daß dies auch bei späterem Ausziehen mit Wasser nicht auftritt, wohl aber, wenn der alkoholische Auszug mit dem stets eisenhaltigen Rückstand längere Zeit digeriert wird. Demnach findet die Bildung des $K_4[Fe(CN)_6]$ erst beim Auslaugen

der Schmelze durch Wechselwirkung des primär gebildeten Cyanids mit Eisen oder Eisenverbindungen statt (s. oben). Die Auffassung von Liebig ist nicht unwidersprochen geblieben (Runge[72]), doch haben sich ihr Reimann[108]), Nöllner[128]), Hoffmann[143]) durchaus angeschlossen, und auch in der neueren technischen und Lehrbuchliteratur ist sie allgemein angenommen (s. Technologie). Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß bei geeigneten niedrigen Temperaturen auch in Schmelzen Ferrocyanide gebildet werden können.

Die technische Verwertung der obigen Reaktionen bei Gasreinigung, Auswaschen von Gasen usw. s. Technologie, S. B 638.

Bildung und Darstellung von Ferrocyanid aus anderen Eisencyanid-Komplexen.

Ferrocyanid bildet sich immer, wenn Ferricyanide chemisch oder elektrolytisch reduziert werden; in einigen Fällen sind diese Reaktionen zur Darstellung benutzt worden (s. spez. Teil). Auch die Ferro- und Ferripentacyanide sind leicht in Ferrocyanide überführbar, worüber Näheres S. B 584ff.

Herstellung von Ferrocyaniden aus anderen Ferrocyaniden.

Da $K_4[Fe(CN)_6]$ und die daraus erzeugten Ferrocyanidfarbstoffe lange Zeit als technische Produkte bequem zugänglich waren, so sind sie vielfach — früher ausschließlich — das Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Ferrocyanide gewesen und werden auch heute noch hierzu benutzt.

Allgemeine Verwendung finden die folgenden Reaktionen:

1. Umsetzung von Berlinerblau (Berlinergrün, Hatchetts-Braun u. dgl.) mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten (Macquer[1g]), Berzelius[23, 24, 26]), wobei man Lösungen von Ferrocyaniden erhält.
2. Doppelte Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit Metallsalzen (s. u.);
3. Neutralisation von $H_4[Fe(CN)_6]$ mit Basen (Porrett[13, 15]), Wyrouboff[251])).
4. Umsetzung von $Ba_2[Fe(CN)_6]$ mit Sulfaten (Porrett[15])).
5. Umsetzung von $Pb_2[Fe(CN)_6]$ mit Carbonaten (Berzelius[23, 24, 26])).

Bei der Darstellung ist zu berücksichtigen, daß die Ferrocyanide z. T. außerordentlich leicht Doppelsalze bilden. Reine Salze wird man immer nach den Methoden 3, 4, 5 erhalten, nicht aber nach 1 und 2. Denn Berlinerblau enthält fast stets Alkalimetall und dieses verunreinigt das herzustellende Salz. Sicher ist Methode 1 nur zur Herstellung des Ca-Salzes geeignet, weil das entstehende CaK_2-Ferrocyanid sehr schwer löslich ist. Nach Methode 2 erhält man jedoch selbst bei Überschuß von Schwermetallsalz, keine alkalifreien Verbindungen (mit wenigen Ausnahmen z. B. Pb-Salz). Da die Tendenz zur Bildung von alkalihaltigen Doppelsalzen von der Volumgröße des betr. Alkalimetalls abhängt und mit dieser zunimmt, ist die Bildung alkalifreier Salze nach Methode 2 am ehesten bei Verwendung von Li- und Na-ferrocyanid zu erwarten.

Eigenschaften der festen Ferrocyanide.

Kristallisation und Hydratbildung. Die löslichen Alkali- und Erdalkalisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure kristallisieren aus den wäßrigen Lösungen mehr oder weniger leicht, mitunter in besonders schönen Kristallen (z. B. K-Salz).

Kristallwassergehalt löslicher Ferrocyanide.

Ferrocyanid von	Li	Na	K	NH_4	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Tl
Zahl der Wassermolekeln	6 u. 9	10	3	3	2	3	10(12)	11	8 u. 15	6	2

K- und Cs-Salz sind isomorph, ebenso Rb- und Tl-Salz. Doppelsalze von K und Rb kristallisieren ebenfalls mit 3 Molen Wasser, so daß man ein Trihydrat des Rb-Salzes in isomorpher Mischung mit K-Salz annehmen darf. Besonders bemerkenswert sind die stark wasserhaltigen Ferrocyanide des Na, Ca und Sr. Die eigenartigen Hydratationsverhältnisse beim Mg-Salz werden S. B 506 genauer besprochen. Hervorzuheben ist ferner noch, daß das Tl-Salz als einziges Schwermetallferrocyanid gut kristallisiert. *Wasserfrei* kristallisieren nur die Aminsalze[141]).

Einige Hydrate sind an der Luft beständig; Na- und Ca-Salz verwittern schon bei 25°. Während der größte Teil des Wassers leicht bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Trockenmitteln oder bei 100° abgegeben wird, ist die Entfernung der letzten Mengen Wasser bei manchen Salzen wie z. B. bei Ca- und Sr-Salz nur unter geringer Zersetzung möglich.

Für die Schwermetallsalze läßt sich im allgemeinen der Wassergehalt nicht genau angeben. Es kommt vielfach darauf an, unter welchen Bedingungen sie getrocknet worden sind. Außerdem läßt sich in einigen Fällen bei der Neigung zur Kolloidbildung schwer entscheiden, ob es sich um Adsorptions- oder Konstitutions-Wasser handelt. Manche, wie das Bleisalz, lassen sich sehr leicht entwässern, manche, wie Berlinerblau, nur unter teilweiser Zersetzung.

Farbe: Im Gegensatz zu den kristallisierenden löslichen und wasserhaltigen Ferrocyaniden, welche gelblich, in wasserfreiem Zustande fast weiß aussehen, haben die amorphen Niederschläge der Schwermetallsalze verschiedene z. T. charakteristische Farben, die keineswegs immer die Mischfarbe der Ionenkomponenten sind (z. B. $Cu_2Fe(CN)_6$ braunrot), und somit einen Hinweis für konstitutive Änderungen geben (s. hierzu auch den analytischen Abschnitt S. B 619).

Löslichkeit. Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich. Die Löslichkeit nimmt sowohl vom Li- zum Cs- als auch vom Ca- zum Ba-Salz hin ab. Von den Schwermetallsalzen ist nur das kristallisierte Tl(1)-Salz einigermaßen löslich. Alle übrigen sind wenig löslich oder unlöslich. Eine Reihe von ihnen lösen sich teils unter Doppelsalzbildung in Alkaliferrocyanid, teils mit Hilfe von Peptisierungsmitteln unter Bildung von kolloiden Lösungen.

Fast alle in Wasser löslichen Ferrocyanide werden durch Alkohol aus den wäßrigen Lösungen gefällt.

Magnetismus. Nach den Arbeiten von Ladenburg, Bose, Welo und Baudisch[1105]) sind edelgasähnliche Ionenkomplexe diamagnetisch. Die Berechnung der „effektiven Kernladung" nach der von Sidgwick (s. hierzu [1185])) gegebenen Methode ergibt für den $[Fe(CN)_6]''''$-Komplex die Ordnungszahl des Kryptons $= 36$, nämlich $26 - 2 + 2 \times 6 = 36$.

Ferrocyanide sind tatsächlich diamagnetisch; vgl, hierzu Klemm u. Mitarbeiter[1346]). Differiert dagegen (Satz von Bose) die berechnete Zahl um n Einheiten gegen die Ordnungszahl eines Edelgases, dann liegt ein paramagnetischer Komplex vor, welcher ein magnetisches Moment von n Bohr-Magnetonen besitzt. Für $[Fe(CN)_6]'''$ folgt $26 - 3 + 2 \times 6 = 35$, Differenz $= 1$; gefunden wurden 10,2 Weiß-Magnetonen, welche angenähert 1 Bohr-Magneton entsprechen.

Über Beziehungen zwischen Magnetismus und Lichtabsorption s. Szegö, Ostinelli[1341c]).

Thermochemische Daten der festen und gelösten Ferrocyanide.

Neutralisationswärmen:

$H_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	$+ 4KOH_{aq}$	$= K_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	+ 54 kcal	[241]
”	+ ”	= ”	+ 54,4	[498]
”	+ ”	= ”	+ 55,5 = 4 × 13,88	[305]
”	+ ”	= ”	+ 56,2	[542a]
$H_4[Fe(CN)_6]_{fest}$	$+ 4KOH_{aq}$	$= K_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	+ 54,8	[498]
”	+ ”	= ”	+ 57,9	[582]
$H_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	$+ 4NH_{3aq}$	$= [NH_4]_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	+ 48,8 = 4 × 12,2	[305]
”	$+ 2Ca(OH)_{2aq}$	$= Ca_2[Fe(CN)_6]_{aq}$	+ 56,4 = 4 × 14,1	[305]
”	$+ 2Ba(OH)_{2aq}$	$= Ba_2[Fe(CN)_6]_{aq}$	+ 55,7 = 4 × 13,93	[305]
”	$+ 2ZnO_{gefällt}$	$= Zn_2[Fe(CN)_6]_{fest}$	+ 45,0*)	[305] [498]
$3H_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	$+ 2Fe_2O_{3gefällt}$	$= Fe_7(CN)_{18gefällt}$ + aq**)	+ 75,6	[241] [498]
$6HCN_{aq} + 4KOH_{aq}$	$+ FeO_{gefällt}$	$= K_4[Fe(CN)_6]_{aq}$ + aq	+ 78,6	[241] [498]

Lösungswärmen:

$H_4[Fe(CN)_6]$	in 200 Molen H_2O	bei 10°	+ 0,4 kcal	[305] [498]
$K_4[Fe(CN)_6]$	” 820 ” ”	” 12°	— 12,0	[241] [498]
”	” 1000 ” ”	” 17°	— 12,39	[693]
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	” 940 ” ”	” 11°	— 16,9	[241] [498]
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 2{,}53\,H_2O$	” 1000 ” ”	” 17°	— 15,17	[693]
$[NH_4]_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	” ”	” 14°	— 6,8	[305]
$Ca_2[Fe(CN)_6] \cdot 12H_2O$	” ”	” 10°	— 4,6	[305]
$Ba_2[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$	” ”	” 13,5°	— 11,4	[305]

Hydratationswärme:

$K_4[Fe(CN)_6]_{fest} + 3H_2O_{fl.} = K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O_{fest}$ + 4,9 kcal [241] [498]
+ 3,3 ± 0,3 [693]

Bildungswärmen:

$9C + 3N_2 + 2H_2 + Fe$	$= H_4[Fe(CN)_6]_{fest}$	— 122,0 kcal	[498]
” ” ” ”	$= H_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	— 121,6	[498]
” ” ” ”	$= H_4[Fe(CN)_6]_{fest\ oder\ aq}$	— 118,3	[1181]
$3(CN)_2 + 2H_2 + Fe$	$= H_4[Fe(CN)_6]$ (fest) + 99,7; — (gelöst)	+ 100,1	[498]†)
$6HCN_{aq} + FeO_{gef.}$	$= H_4[Fe(CN)_6]_{gelöst}$	+ 24,6	[498]
$6C + 3N_2 + 4K + Fe$	$= K_4[Fe(CN)_6]_{fest}$	+ 137,2***)	[498]
” ” ” ”	$= K_4[Fe(CN)_6]_{aq}$	+ 125,2***)	[498]
$18C + 18N + 7Fe$	$= Fe_7(CN)_{18gefällt}$	— 317,0	[498]
$18HCN_{aq} + 3FeO_{gefällt} + 2Fe_2O_{3gefällt}$	$= Fe_7(CN)_{18gefällt}$ + aq	+ 149,4	[241]

Physikalische Eigenschaften der Lösungen von Ferrocyaniden.

Hydratation: Aus der Löslichkeitserniedrigung von Äthylacetat in Wasser in Gegenwart von $K_4[Fe(CN)_6]$ berechneten Glasstone, Dimond, Jones[1146]) für t = 25° die Hydratationszahl des $[Fe(CN)_6]''''$ bei unendlicher Verdünnung zu 75 Mol Wasser. Die Hydratation des $[Fe(CN)_6]''''$-Ions ist wahrscheinlich sehr temperaturabhängig, denn der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit ist ziemlich groß (Johnston[717])). Vgl. Kontraktion von $K_4Fe(CN)_6$, S. B 497.

Diffusion, Dialyse, Sorption s. Kolloidchemie, S. B 625.

Farbe, Lichtabsorption: Wäßrige Lösungen der Ferrocyanide mit ungefärbtem Kation sind schwach gelb, über Aluminiumgrieß filtrierte Lösungen farblos.

Lichtabsorption. Von Hantzsch[748a]) und Hantzsch und Garett[830]) ist festgestellt worden, daß die Lichtabsorption der Ferrocyanidlösungen bei Wechsel

---

*) Aus der Fällung von $K_4Fe(CN)_6$ mit $Zn^{··}$ abgeleitet.
**) Aus der Umsetzungswärme $Fe(CN)_6'''' + Fe^{···}$ abgeleitet und unsicher.
***) In den Originalarbeiten [234, 241]) stehen ganz abweichende Zahlen.
†) Ältere Zahlen weichen ab.

des Kations nur wenig beeinflußt wird; in rein wässerigen, oder H'-haltigen Lösungen nimmt das Absorptionsvermögen mit der Zeit zu (über diese Änderung vgl. S. B 585ff.); alkalische Lösungen sind beständig, auch bei Erwärmen auf 80°. Das Beersche Gesetz ist giltig[748a]) und Jones, Strong[709]). Die Absorptionskurve im Violett und Ultraviolett ist mehrfach bestimmt worden. Die Werte von Samuel[1349]) sind in Fig. B 140 dargestellt; sie stimmen mit den Messungen von Cambi und Szegö [1166, 1167]) (Fig. B 157, S. B 595) gut überein, etwas weniger mit denen von Getman (Fig. B 149, S. B 538); die von Jimori[1160]) ermittelte Kurve (Fig. B 156, S. B 588) und insbesondere diejenigen von Piutti[774]) zeigen (nach einem graphischen Vergleich) gegenüber den neueren Kurven zwar einen ähnlichen Gesamtverlauf, aber in den Absolutwerten erhebliche Unterschiede. Zum Vergleich der Lichtabsorption von $Fe(CN)_6''''$ mit der Absorption von $Fe(CN)_6'''$ und den Pentacyaniden sind die später mitgeteilten Fig. B 148, 149, 156, 158 (von Samuel, Getman, Jimori, Cambi, Szegö) geeignet.

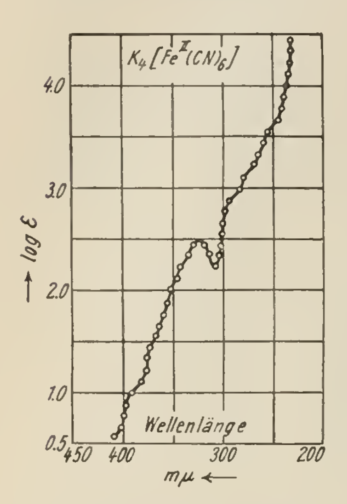


Fig. B 140. Lichtabsorption von $K_4Fe(CN)_6$ nach [1349]).

Elektrisches Leitvermögen. Die Messungen werden bei den einzelnen Salzen mitgeteilt. Die Beziehungen zwischen Leitvermögen, Gefrierpunkten, osmotischem Druck nach der klassischen Theorie werden S. B 500 behandelt.

Leitvermögen im Lichte der modernen Theorie. Nach der Debye-Hückelschen Theorie ist das Leitvermögen der Elektrolyte bei einer endlichen Konzentration γ = Mol/l bestimmt durch die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung sowie durch das elektrophoretische Verhalten der Substanz im Lösungsmittel und durch die Relaxationskraft. Diese letzteren hängen ab von der Dicke d der Wolke entgegengesetzt geladener Ionen, die ein Ion umgibt, und von der Relaxationszeit Θ, die zu deren Ausbildung nötig ist.

Nach Debye und Falkenhagen[1225]) ist die Dicke der Ionenwolke für das $[Fe(CN)_6]''''$-Ion in $K_4[Fe(CN)_6]$ bei 18° C $d_{18} = 0{,}97\,\gamma^{-1/2} \cdot 10^{-8}$ und die zugehörige Relaxationszeit $\Theta_{25°} = 0{,}102\,\gamma^{-1} \cdot 10^{-10}$ sec, entsprechend einer Wellenlänge von 3,06 m.

Relaxationskraft und elektrophoretische Erscheinungen bewirken Abweichungen vom Ohmschen Gesetz sowohl für hohe Spannungen (Wien) wie für hohe Frequenzen (Debye-Falkenhagen). Die folgende Zusammenstellung von Rieckhoff[1277]) zeigt die Höhe der Abweichung $\Delta\lambda = \frac{100\,(\lambda - \lambda_0)}{\lambda_0}$ %, wenn λ_0 die Leitfähigkeit bei niederer Spannung oder Frequenz bedeutet. Aus apparativen Gründen sind die Werte nicht auf gleiche Verdünnungen sondern auf gleiche Leitfähigkeit $\varkappa = 0{,}0001\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ bezogen.

t = 18°	$\Delta\lambda$ (Spannung) %, 10,000 V/cm	$\Delta\lambda$ (Dispersion) %, $3 \cdot 10^8$ Hertz.
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,75	6
$Ca_2[Fe(CN)_6]$	3,1	29
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	3,2	32

Die Größe des „Spannungseffektes" ist keine lineare Funktion der Feldstärke, sondern strebt einem Grenzwert $\Delta\lambda_g$ zu, der bei großen Verdünnungen

auch angegeben werden kann. Dieser Wert muß nach Wien und Debye und Falkenhagen, der Größe $\Delta \lambda_c = (\lambda_\infty - \lambda_c) \lambda_\infty^{-1}$ % (Konzentrationseffekt) gleich sein. Folgende Zusammenstellung[1285]) bestätigt dies: ($\varkappa$ = Leitverm. der Lösung).

	$\varkappa$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	Konz. × 10^4Mol/l	$\Delta \lambda_g$ %	$\Delta \lambda_c$ %
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,000092	6,4	6,1	6,7
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	0,000023	1,6	(6,9)	8,6
	0,000046	3,5	12,2	12,9
	0,000092	7,7	19,8	19,4

Siehe hierzu Wien[1218]), Blumentritt[1219]), Brendel[1353]).

Beweglichkeit. Unter Zugrundelegung des von Kohlrausch bei 18° gegebenen Wertes für die Beweglichkeit des K˙-Ions ermittelte Johnston[717]) die Beweglichkeit l_A von $^1/_4[Fe(CN)_6]''''$ bei verschiedenen Temperaturen.

t =	0°	18°	25°	50°	75°	100°	
l_A =	58	95	111	173	244	321	Ohm^{-1} cm^2.

Für t = 5° berechnete Hölzl[1328]) aus Messungen am Na-Salz l_A = 62,5 Ohm^{-1}, für t = 25° aus Messungen am K-Salz l_A = 100,8 Ohm^{-1} [1316]); in Übereinstimmung hiermit folgt aus älteren Messungen von Jones und West[637]) für t = 25° l_A = 100,3 Ohm^{-1} cm^2.

Allerdings ist in neuerer Zeit auch der aus den Leitfähigkeitsmessungen von Burrows[1016]) errechnete Wert 95 (t = 25°) benutzt worden. Siehe Debye und Falkenhagen[1216]).

Unter Zugrundelegung der Stokesschen Formel ergibt sich, daß der scheinbare Durchmesser des $[Fe(CN)_6]''''$-Ions nur etwa halb so groß ist wie der des Fe˙˙-Ions ($l_{1/2\,Fe^{\cdot\cdot}}$ = 54 Ohm^{-1} cm^2). Siehe hierzu [1316]).

Chemisches Verhalten der festen Ferrocyanide.

Thermischer Zerfall: Daß Ferrocyanide bei Rotglut nicht mehr beständig sind, geht daraus hervor, daß man Kaliumcyanid durch Erhitzen von $K_4[Fe(CN)_6]$ gewinnt. Die Zersetzung der Ferrocyanide unter Luftabschluß ist vielfach untersucht worden, insbesondere von Berzelius[23, 24, 26]), Rammelsberg[82]), Terreil[247]), Robiquet[22, 25]), Browning[536]), Ljubawin[782]).

Daß die Verbindungen mit flüchtigen Bestandteilen ($H_4[Fe(CN)_6]$, $[NH_4]_4[Fe(CN)_6]$) ein anderes Verhalten zeigen als die übrigen, ist selbstverständlich. Sie geben schon bei niedriger Temperatur HCN und NH_4CN ab. Einzelheiten hierüber siehe unten und bei den betreffenden Salzen (S. B 482, S. B 503). Es ist auch zu erwarten, daß die Zersetzung von der vorhandenen Base, von der Temperatur und ihrer Steigerung, der Erhitzungsdauer, von etwa vorhandenen nicht oxydierenden Gasen usw. abhängen wird. Als gasförmige Produkte treten auf (außer NH_4CN und HCN in besonderen Fällen): $(CN)_2$ und N_2; der Rückstand wird — abgesehen von dem verbleibenden Cyanid — z. T. als Eisencarbid, z. T. als Gemisch von Eisen und Kohle betrachtet. Ein näheres Eingehen auf diese älteren widerspruchsvollen und unzureichend begründeten Arbeiten erübrigt sich.

Neuerdings haben die Produkte der thermischen Zersetzung von Ferrocyaniden praktische Bedeutung erlangt, weil sie vortreffliche Katalysatoren der Ammoniakbildung sind (vgl. die Patente[843, 844]) und die Literaturzusammenstellung[1205])). Unter diesem Gesichtspunkt ist der thermische Zerfall von Ferrocyaniden eingehend von Mittasch, Kuß, Emert[1203, 1205]) untersucht worden.

Die Zersetzung von Ammoniumferrocyanid beim Erhitzen verläuft im Vakuum etwas anders als im N_2-H_2-Strom. Im Vakuum vollzieht sich die Reaktion:

$$NH_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4NH_4CN + Fe(CN)_2{}^{*)}$$

quantitativ zwischen 110° und 320°; das schließlich verbleibende $Fe(CN)_2$ bleibt bis 430° unverändert; es zerfällt oberhalb dieser Temperatur in N_2 und einen Rückstand Fe, Fe_3C, Eisennitrid und C. Die Reaktion ist bei 700° noch nicht ganz beendet. Der Carbidgehalt steigt mit sinkender Temperatur und Versuchsdauer.

Im N_2-H_2-Gemisch ($N_2 : H_2 = 1 : 3$) erfolgt die erste Stufe des Zerfalls wie im Vakuum, aber bei etwas anderen Temperaturen. Die zweite Stufe beginnt schon bei 210°; sie erfolgt bei 230° nach:

$$Fe(CN)_2 + 7H_2 \rightarrow Fe + 2NH_3 + 2CH_4,$$

indem sich CH_4 und NH_3 in äquivalenten Mengen bilden. Wird jedoch $Fe(CN)_2$ bei 400° oder höherer Temperatur im N_2-H_2-Gemisch behandelt, so geht N_2 fort und es verbleibt ein Rückstand von Fe + Fe_3C + C, dessen gesamter C-Gehalt aber schnell als CH_4 verflüchtigt wird. Da unter gewissen Umständen aber carbid- und kohlehaltige Rückstände entstehen, die nur langsam reduziert werden, so wird die Bildung eines intermediären schnell reduzierbaren [FeC_2] angenommen, das spontan Fe_3C und C liefert.

Alle Ferrocyanide, welche keine flüchtigen Bestandteile (NH_4CN, $Hg(CN)_2$) enthalten, lassen sich im Vakuum bis $\sim$400° unzersetzt erhitzen. Sie zerfallen bei höherer Temperatur im Metallcyanid und $Fe(CN)_2$, von denen das letzte sich in der oben angegebenen Weise zersetzt. Das Metallcyanid bleibt je nach der Natur des Metalls entweder bis zu ziemlich hohen Temperaturen unverändert (Alkali- oder Erdalkalicyanide) oder es zerfällt ähnlich wie das $Fe(CN)_2$ oder es kann sich (bei edleren Metallen) in Metall und $(CN)_2$ zersetzen. Einzelheiten der thermischen Zersetzung werden bei den Salzen mitgeteilt werden.

Verhalten gegen H_2SO_4. Fast alle Ferrocyanide lösen sich (wie bereits Berzelius gefunden hat) in konz. H_2SO_4 und scheiden sich auf Zusatz von etwas Wasser entweder wieder aus oder solvolysieren in Sulfate und Ferrocyanwasserstoffsäure, welch letztere mit Schwefelsäure verbunden auskristallisiert. Verbindungen mit H_2SO_4 s. S. B 483.

Die Reaktionen, die sich beim Erwärmen von Ferrocyaniden mit konz. oder verdünnter H_2SO_4 abspielen, haben in der Laboratoriumspraxis eine bedeutende Rolle gespielt, da sie zur Darstellung von CO oder HCN dienen; obwohl z. Z. bessere Verfahren zur Verfügung stehen, werden sie auch heute noch gelegentlich verwendet. Die Entwicklung eines Gases beim Erhitzen von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit konz. H_2SO_4 beschrieb Thomson[11]); Döbereiner[27]) hat das Gas als CO erkannt und auf die Bildung geringer NH_3-Mengen hingewiesen. Fownes[64, 65]) empfahl diese Reaktion zur Darstellung von CO; er beobachtete anfangs eine geringe HCN-Bildung, dauernd die Abgabe von HCOOH und zum Schluß Entwicklung von SO_2; Grimm und Ramdohr[121]) gaben eine ausführliche Vorschrift zur Darstellung von CO, vgl. auch Rayleigh[504a]). Durch Destillation von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit verdünnter H_2SO_4 hat Scheele[5]) zuerst Blausäure dargestellt. Seitdem ist diese Reaktion, die später noch eingehender behandelt wird (S. B 558), häufig untersucht worden. Von Wöhler[93a]) und Gattermann[682a]) stammen Vorschriften zur Darstellung von HCN aus $K_4[Fe(CN)_6]$.

*) Diese Formel bedeutet nur die empirische Zusammensetzung und besagt nichts über die Molekulargröße.

Eine genaue Untersuchung über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf $K_4[Fe(CN)_6]$ liegt von Adie und Browning[534]) vor. Das benutzte Salz war bei 104° getrocknet. Beim Erhitzen von trockenem $K_4[Fe(CN)_6]$ mit H_2SO_4 (98%) auf 100° löst sich das Salz, gibt aber nur wenig HCN, kein CO oder CO_2 ab; bei 200° erfolgt sehr langsame CO-Entbindung (nach 2,5 St. 4% der theoret. Menge), daneben tritt SO_2 auf.

Mit $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (~84%) verläuft die CO-Entwicklung langsam bei 170° und ist bei 200° nach 1 St. nicht beendet.

Mit $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (73%) beginnt CO-Entwicklung bei 130° und ist bei 175° quantitativ nach 35′ beendet.

Mit $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (57%) entwickeln sich nebeneinander langsam HCN und CO, außerdem HCOOH.

Mit $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (47%) entsteht CO nicht mehr; Hauptprodukt ist HCN, von der viel im Rückstand (Everittsalz) bleibt.

Mit $H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (35%) bis $H_2SO_4 \cdot 18H_2O$ (30%) entsteht nur HCN, die nach 4—7 Stunden quantitativ ausgetrieben ist (kein Rückstand von Everittsalz). Auch hier war immer HCOOH festzustellen.

HCN-Bildung und CO-Entwicklung sind nicht unabhängig voneinander. Primär wird aus dem $[Fe(CN)_6]$-Komplex HCN abgespalten; diese geht bei geringen H_2SO_4-Konzentrationen unverändert fort. In stärkeren Säuren wird sie in zunehmendem Maße hydrolysiert: $HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3$.

HCOOH wird durch H_2SO_4 gespalten nach $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$. Das mehrfach beobachtete Auftreten von HCOOH und NH_3 bestätigt diese Auffassung. Die häufig gefundene SO_2-Bildung ist auf Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2SO_4 zurückzuführen.

Chemisches Verhalten wäßriger Ferrocyanidlösungen.

Wäßrige Lösungen von Ferrocyaniden zeigen die Reaktionen des $[Fe(CN)_6]''''$-Ions, die im analytischen Teil (S. B 619) behandelt werden. Über die Dissoziation vgl. $H_4Fe(CN)_6$ und die einzelnen Salze. Das übrige Verhalten der Ferrocyanide in wäßriger Lösung gegen verschiedene Einwirkungen ist im wesentlichen durch 2 Vorgänge, und zwar Bildung von Pentacyaniden einerseits und Bildung von Ferricyaniden andererseits gekennzeichnet.

Verhalten beim Erhitzen: Ferrocyanidlösungen erleiden beim Erhitzen Zerfall, jedoch nicht so stark wie Ferricyanide[419]). Bei höherer Temperatur wird die Lösung alkalisch und gleichzeitig entweicht Blausäure[394]), entsprechend $[Fe(CN)_6]''''$ $+ 2H_2O \rightarrow [Fe(CN)_5H_2O]''' + HCN + OH'$. Diese Reaktion kommt bei einer gewissen OH′-Konz. zum Stillstand[757]); vgl. Britton, Dodd[1358]).

Als weitere Zersetzungsprodukte sind dann noch $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ (Berthollet[7])), sowie $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ (Schwarzkopf[757])) festgestellt worden, deren genaue Bildungsweise noch nicht feststeht. Einzelheiten bei „Übergang von Hexacyaniden in Pentacyanide", S. B 585 (siehe auch Rossi, Bocchi[1097])). Über Verhalten von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$-Lösungen s. [772]).

Angaben über die Zersetzung der Lösung im Autoklaven bei 120° — 180° findet man bei Katsurai, Watanabe[1341d]); oberhalb 160° bildet sich Berlinerblau.

Vollkommene Zerstörung des Komplexes und der CN-Gruppen erfolgt beim Erhitzen wäßriger Lösungen unter Druck auf etwa 200—250° (Haakh[809])); es entstehen dabei NH_3, Formiat und $Fe(OH)_2$.

Verhalten gegen Säuren. Aus konzentrierten Ferrocyanidlösungen wird bei reichlichem Säurezusatz $H_4[Fe(CN)_6]$ abgeschieden (vgl. $H_4Fe(CN)_6$, S. B 481).

Das Verhalten konzentrierter Ferrocyanidlösungen gegen H_2SO_4 erheblicher Konzentration ist bereits S. B 476 besprochen. Die Einwirkung von Säuren aller Stärkegrade auf Ferrocyanidlösungen beginnt, ebenso wie bei Belichtung und Erwärmung ohne H˙, nach Untersuchungen von Jimori[1160]) mit der langsam verlaufenden Bildung des $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]$-Komplexes, der eine Gelbfärbung hervorruft (siehe die oben angeführte Gleichung und S. B 585ff.). Eine unmittelbar erkennbare Wirkung verdünnter oder schwacher Säuren auf verdünnte Ferrocyanidlösungen ist bei Zimmertemperatur nicht festgestellt worden; bei erhöhter Temperatur jedoch tritt weitgehende Zersetzung (meist unter Abscheidung von $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ und Abgabe von HCN) ein, wie bereits für H_2SO_4 geschildert wurde; die zahlreichen qualitativen Beobachtungen brauchen nicht angeführt zu werden.

Bemerkenswert ist, daß auch dauerndes Einleiten von CO_2 bei erhöhter Temperatur eine weitgehende HCN-Abspaltung hervorruft; diese Reaktion wird oberhalb 70° deutlich erkennbar (Autenrieth[438, 508]), Hilger, Tamba[394])); sie geht aber auch in siedender Lösung nur langsam zu Ende, HCN wird durch das entstehende K_2CO_3 in $HCOONH_4$ übergeführt (Matuschek[544]).

Verhalten gegen Alkalien. In Gegenwart von OH′ sind $[Fe(CN)_6]''''$-Lösungen unter Ausschluß von O und Licht bei Raumtemperatur recht beständig (Kaßner[481]), Foster[647])); bei 90° findet eine langsame Zersetzung (Verseifung von CN′) statt, die durch $[Fe(CN)_6]'''$ sehr beschleunigt wird (Grube[839])). Im Licht findet (unter O-Ausschluß) sehr langsam $Fe(OH)_2$-Bildung statt, schnell dagegen tritt eine (im Dunkeln wieder verschwindende) Gelbfärbung (Aquopentacyanid) auf (Baudisch, Baß[980]); vgl. auch [481]) und [1097]) sowie Photochemie S. B 587). Verhalten bei Gegenwart von O_2 s. unten.

Bei Luftzutritt und Belichtung ist die Zersetzung alkalischer Lösungen nicht unerheblich[481]) [628]).

Verhalten gegen H_2, CO, NO. Durch Wasserstoff unter einem Druck von 200 Atm. bei t = 350° in einer $K_4Fe(CN)_6$-Lösung entstehen Ammoniumcarbonat, Ameisensäure, Kaliumcyanid, Ammoniak und Fe_3O_4. (Ipatiew und Kieselew[1120])).

Verhalten gegen CO s. S. B 602 (Carbonylprussoverbindungen).

NO wird von $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen nicht absorbiert (Manchot, Zechentmeyer[661])).

Verhalten gegen Oxydationsmittel. Oxydationsmittel wirken in verschiedener Weise. 1. Die Oxydation führt zu einem Ferricyanid und ist dann einfach einer Ladungsänderung des Komplexes gleichzusetzen. $[Fe(CN)_6]'''' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''$. Näheres siehe im Abschnitt: Übergang $[Fe(CN)_6]'''' \rightleftarrows [Fe(CN)_6]'''$ S. B 526.

2. Die Oxydation ist mit einer Hydrolyse verbunden und führt dann gleichzeitig zur Bildung von Pentacyaniden (S. B 584) oder zur vollständigen Zerstörung des Komplexes.

Bei *Einwirkung von O_2* auf Ferrocyanid scheinen beide Vorgänge eine Rolle zu spielen. Da man die Bildung der Pentacyanidkomplexe früher z. T. nicht kannte, z. T. übersah, da außerdem die Einwirkung des Sauerstoffs von der — früher gleichfalls nicht beachteten Lichtwirkung — abhängt (s. Baudisch[954, 980, 1297])) und da schließlich die mitgeteilten vielfach widerspruchsvollen Beobachtungen meist qualitativ sind und auf die auch in Abwesenheit von O_2 verlaufenden Vorgänge (s. oben) z. T. keine Rücksicht nehmen, so läßt sich ein klares Bild der Einwirkung von O_2 auf Ferrocyanidlösungen nicht gewinnen; es genügt daher die Angabe, daß Ferrocyanidlösungen bei Raumtemperatur im Dunkeln oder bei schwachem Licht bei Luftzutritt nur geringfügig und langsam Zersetzung erleiden. Von den in Frage kommenden Angaben seien genannt Schönbein[62]),

de Koninck, Prost[478]), Kolthoff[928]), v. d. Burg[302]), Fischer, Dilthey[1265]). Über die Wirkung des Sauerstoffs bei gleichzeitiger Belichtung s. Photochemie S. B 587.

Verhalten gegen edle Metalle und ihre Verbindungen. Metalle, welche wie Ag, Au, Hg selbst wenig dissoziierte Cyanidkomplexe bilden, zersetzen Ferrocyanide. Die Einwirkung geht nach Beutel und Kutzlnigg[1282]) so vor sich, daß die Metalle mit dem erst durch Hydrolyse entstandenen HCN in bekannter Weise reagieren. Die Reaktion wird durch Wärme, Licht, Luft begünstigt und wäre somit auf die primäre Bildung von Aquopentacyanid und HCN zurückzuführen.

Auch die Zersetzung von Ferrocyaniden z. B. durch HgO (Rose[152]), Feld[596])), (s. Analyse, S. B 620), sowie das Verhalten zu Goldchlorid (Beutel[738])) dürften in ähnlicher Weise wie die Zersetzung durch die entsprechenden Metalle verlaufen (siehe auch Jimori[1160])).

Doppelsalzbildung. Ferrocyanide haben eine starke Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, worüber S. B 516 ausführlich berichtet wird.

Konstitution. Die Gründe, die dazu geführt haben, die Verbindungen $R_4[Fe(CN)_6]$ als Salze der komplexen Ferrocyanwasserstoffsäure zu betrachten, sind bereits S. B 467 mitgeteilt worden. Die Konstitution der Schwermetallferrocyanide wird bei den Ferri-Ferrocyaniden näher erörtert werden (S. B 562ff.).

Die einzelnen Ferrohexacyanide.

Ferrocyanid und Polymere.

Verbindungen der empirischen Zusammensetzung $Fe(CN)_2$ oder $Fe(CN)_2 \cdot aq$ sind vielfach dargestellt worden, z. T. auf trockenem, z. T. auf nassem Wege; einige Angaben darüber findet man in Teil B, S. 39. Während nun einige Forscher diese Produkte als einfaches Ferrocyanid betrachten (oder zu betrachten scheinen), haben viele andere (z. B. Wyrouboff[197, 251]), Hofmann[687])) darauf hingewiesen und auch durch Versuche bestätigt, daß diese Produkte entweder als $Fe_2[Fe(CN)_6]$ oder als ähnliche komplexe Abkömmlinge von $H_4Fe(CN)_6$ zu betrachten sind, die vielfach auch noch andere Bestandteile enthalten. Hofmann, Arnoldi, Hiendlmaier[687]) konnten zeigen, daß schwach saure Ferrosalzlösungen mit HCN keinen Niederschlag liefern, auch wenn der Säuregrad so gering ist, daß er eine aus neutraler Lösung unter sonst ähnlichen Bedingungen erzeugte Fällung nicht löst. Sie schließen daraus, daß das einfache Ferrocyanid in schwachen Säuren unter Zerfall löslich ist; bleibt diese Zersetzung in neutraler Lösung aus, so tritt sofort Polymerisation — richtiger wohl Umlagerung in Komplexverbindungen — ein.

Produkte des thermischen Zerfalls von $R_4[Fe(CN)_6]$.

Darstellung. Nach Berzelius[26]) erhält man durch gelindes Erhitzen von Ammoniumferrocyanid unter Luftausschluß ein graugelbes Pulver der Zusammensetzung $Fe(CN)_2$; Hofmann[676]) erhielt auf diesem Wege zwar nur Produkte wechselnder Zusammensetzung, aber Mittasch, Kuss und Emert[1203]) bestätigen Berzelius' Angaben (vgl. thermischer Abbau S. B 475). $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ beginnt im Vakuum bei 110° NH_4CN abzugeben; die Zersetzung ist bei 320° beendet und schreitet bis 430° nicht weiter fort; im N_2-H_2-Gemisch verläuft die Reaktion ähnlich, doch beginnt die Reduktion zu Fe schon bei 230°.

Durch Erhitzen von trockenem $H_4Fe(CN)_6$ unter Luftausschluß erhielten zuerst Posselt[59]) und Browning[536]) $Fe(CN)_2$; Biltz, Eschweiler, Bodensiek[1202]) entfernten aus dem Ätherat von $H_4Fe(CN)_6$ bei 50° im Vakuum den Äther und dann bei 150—160°, später bei 190°, HCN.

Eigenschaften. *Farbe und Kristallform:* graugelb[26]), schwachgelb[536]), grünlichgelb[1203]). Nach Brill und Mark[1204]) ist das Produkt isotrop und kristallinisch; sein Röntgendiagramm führt auf die Zusammensetzung $Fe_2[Fe(CN)_6]$. — *Dichte:* $d^{25}/_4 = 1{,}601$ (Produkt aus $H_4Fe(CN)_6$, Biltz[1202])); $d = 2{,}2$ bis $2{,}3$ (Brill, Mark[1204]). — Über den thermischen Abbau und die Reduktion ist S. B 476 berichtet.

$[Fe(CN)_2]_x$ oder $[Fe(CN)_2]_x \cdot aq$ aus wässriger Lösung.

Sowohl bei der Zersetzung wässriger Lösungen von $H_4Fe(CN)_6$ wie auch bei ihrer Umsetzung mit $Fe^{\cdot\cdot}$ entstehen Produkte der Zusammensetzung $[Fe(CN)_2]_x \cdot aq$, die in ihren Eigenschaften nicht übereinstimmen, und die jedenfalls als Ferroferrocyanide anzusehen sind; sie werden daher bei diesen (S. B 557) besprochen.

Auch bei allen übrigen Reaktionen, bei denen die Bildung von $Fe(CN)_2$ anzunehmen wäre (s. oben) entstehen stets Komplexverbindungen, so beim Auflösen von Fe in HCN (Vauquelin[17])), bei Fällung von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit CN' (Fresenius[127]), Städeler[201]), Hofmann[687])), die gleichfalls später behandelt werden.

Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4[Fe(CN)_6]$.

Geschichtliches. Eine wäßrige Lösung der Säure ist 1814 von Porrett[13, 15]) aus Ba-Salz und der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten worden; in kristallisierter Form wurde sie von demselben Forscher[18]) bald darauf dargestellt, indem er aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz alkoholischer Weinsäure weinsaures Kalium fällte und das Filtrat eindampfte; nach Berzelius[26]) liefern jedoch diese Verfahren unreine Produkte.

Darstellung: 1. Umsetzung einer Suspension von $Pb_2[Fe(CN)_6]$ mit H_2SO_4 oder H_2S und Eindampfen des Filtrates (Berzelius[26]), Posselt[59]), Playfair[92])).

2. Zersetzung einer konzentrierten (gesättigten) $K_4Fe(CN)_6$-Lösung mit viel konz. HCl, wobei die Säure unmittelbar ausfällt (Liebig[105]), Browning[536]), Wagener, Tollens[655]), Cumming, Brown[1249])).

3. Zersetzung einer konz. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung mit überschüssiger HCl unter Zusatz von Äther (Posselt[59]), Dollfus[83]), Williamson[74]), Mc Intosh[692]), Etard, Vila[747]), Mittasch, Kuss[1205])). Dies sehr beliebte Verfahren, das sich auf die sehr geringe Löslichkeit der dabei zuerst abgeschiedenen Ätherverbindung von $H_4Fe(CN)_6$ (S. B 484) gründet, wurde z. T. so ausgeführt, daß die $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zuerst mit HCl und dann mit Äther versetzt wurde, z. T. aber derart, daß sie mit Äther geschüttelt und dann erst zersetzt wurde; die letzte Arbeitsweise soll vorzuziehen sein[83]).

Reinigung: Das Rohprodukt nach 2. und 3., welches noch Alkali enthält, kann gereinigt werden, indem man es in Alkohol löst und unter Ätherzusatz wieder ausfällt; so haben fast alle angeführten Autoren gearbeitet, vgl. insbesondere auch E. Müller, Treadwell[721]), E. Müller[754]); bisweilen scheint auch langes Waschen mit Äther-HCl-Gemisch zu genügen[1205]). Zur Entfernung des Äthers aus dem Additionsprodukt trocknet man bei 80—90° in Wasserstoff[536]) oder im Vakuum über Schwefelsäure[59]) oder bei erhöhter Temperatur (50°)[1202]).

Physikalische Eigenschaften der festen Säure.

Kristallform und Farbe. Weiße, perlmutterglänzende, weiche Blättchen[59]), würfelähnliche Kristalle[18]) oder auch ein weißes amorphes Pulver[59, 721]), welches zum Niesen reizt[1249]). Ob die aus Wasser kristallisierte Säure H_2O enthält, scheint nicht festgestellt worden zu sein.

Dichte $d^{25^0}/_{4^0} = 1.536$ (Biltz[1202]).

Löslichkeit: Leicht löslich in Wasser[22]), 100 g gesättigte Lösung enthalten bei 14° 13 g Säure (Joannis[305, 306])). In Alkohol stark löslich[59]); vgl. Reinigung.

Lösungswärme: Beim Auflösen von einem Mol Säure in 200 Molen Wasser werden bei 10° 400 cal frei (Joannis[305]); vgl. die Tabelle S. B 473.

Magnetismus: Ferrocyanwasserstoffsäure ist diamagnetisch. Spezifische magnetische Suszeptibilität $\chi = (-0{,}328 \pm 0{,}003) \times 10^{-6}$ (Welo[1235])), daraus folgt die molare Suszeptibilität $\chi_{mol} = -70{,}8 \times 10^{-6}$ [1242]).

Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösung.

Die wässerige Lösung ist fast farblos (Porrett[13]); vgl. Lichtabsorption S. B 473.

Die molare elektrische *Leitfähigkeit* bestimmte Ostwald[338]). μ nach Ostwald bei 25° in Ohm^{-1} (auf Ohm umgerechnet von Kohlrausch, Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte).

V(l/Mol) =	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
μ =	750	875	934	1000	1064	1134	1214	1301	1378	1445

Chemische Eigenschaften der festen Säure.

Die Säure ist im trocknen Zustande unter Luftabschluß haltbar[24, 26, 1249]), kurze Zeit auch bei 100°[59]). Über den Zerfall beim Erwärmen s. S. B 475. Sie wird an feuchter Luft bald blau unter Entwicklung von Blausäure (Posselt[59]), Berzelius[26]), Browning[536])); beim Erhitzen an Luft tritt schließlich Oxydation zu Fe_2O_3 ein[536]).

Bildungswärme: s. Tabelle S. B 473.

Thermischer Zerfall. Bei Erhitzen unter Luftabschluß erfolgt zunächst Blau- dann Graugelbfärbung (Rammelsberg[82])). Bei höherer Temperatur[82]) (im Vakuum von 150° ab (Biltz[1202])) tritt Zerfall in Blausäure und $Fe(CN)_2$ ein (Rammelsberg[82]), Posselt[59])), der bei 300° in einer Stunde beendet ist (Browning[536])). Über den Verlauf des Zerfalls vgl. auch Etard und Bémont[327]). Der beim Erhitzen von Ferrocyanwasserstoff bleibende Rückstand ist imstande, die Luft eine Zeitlang zu ionisieren (Rudge[792])).

Chemische Eigenschaften der wässrigen Lösung.

Neutralisationswärme: s. Tabelle S. B 473.

Stärke und Dissoziation. Die wäßrige Lösung stellt eine ziemlich starke Säure dar, die Carbonate zersetzt (Porrett[13])). Auf Grund des Neutralisationsverlaufs schloß Malaprade[1281]), daß die Säure etwa so stark wie Salzsäure ist, und dies stimmt mit den Neutralisationswärmen. Die Acidität wird nach Kolthoff[928]) jedoch im wesentlichen durch die stark saure Natur des 1. $H^{\cdot}$-Ions bedingt, während die 3. Stufe schon sehr gering sein soll; für die 4. Stufe berechnete er aus p_H-Messungen die Dissoziationskonstante zu 5×10^{-4}. Die Dissoziationskonstante der 2. und 3. Stufe ist bei der Ferricyanwasserstoffsäure bedeutend größer, woraus sich auch die beträchtliche Vergrößerung des Oxydationspotentials in Gegenwart von Säuren (s. S. A 320) erklärt.

Zerfall der wässerigen Lösung von $H_4Fe(CN)_6$ erfolgt langsam in der Kälte — vielleicht auch beschleunigt durch Licht[15]) — und mit zunehmender Erwärmung bis zum Kochen immer schneller unter Abgabe von HCN und Bildung eines — bei Luftausschluß — weißen (oder gelblichen) Niederschlages, den die meisten Autoren (Porrett[13, 15]), Rammelsberg[82]), Posselt[59]), Aschoff[148]), Browning[536])) als Ferro-ferrocyanid betrachten; auch Müller und Treadwell[721]) haben dies neuerdings bestätigt. Dagegen hielten Reimann und Carius[142]) sowie Etard und Bémont[332]) das weiße Zersetzungsprodukt für $H_2Fe[Fe(CN)_6]$, dessen intermediäre Bildung durchaus möglich erscheint; vgl. auch Hofmann, Heine, Höchtlen[607]) sowie Ferro-ferrocyanid, S. B 558.

Verbindungen von $H_4[Fe(CN)_6]$ mit Schwefelsäure.

Ferrocyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit Schwefelsäure zu Additionsverbindungen. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen

$[Fe(CN)_6]H_4 \cdot 5H_2SO_4$ (Berzelius[24, 26]), Chrétien[633]))
$[Fe(CN)_6]H_4 \cdot 6H_2SO_4$ (Davidson[1073]))
$[Fe(CN)_6]H_4 \cdot 7H_2SO_4$ (Berzelius[24]), Chrétien[633])).

Zur Darstellung löst man Ferrocyanwasserstoffsäure in konz. H_2SO_4. Aus der Lösung scheidet sich dann unmittelbar oder nach Zusatz bestimmter Mengen Wasser eine der obigen Verbindungen ab. So erhält man aus 100 ccm der kalt gesättigten Schwefelsäurelösung auf Zusatz von 5 ccm Wasser die Verbindung mit $7H_2SO_4$ in unbeständigen Tafeln, auf Zusatz von 12—15 ccm Wasser die Verbindung mit 5 Molen Schwefelsäure in unbeständigen Nadeln.

Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der Produkte, die aus diesen Additionsverbindungen bei höherer Temperatur entstehen, muß auf die Originalliteratur verwiesen werden (Chrétien[633])).

Verbindungen von $H_4[Fe(CN)_6]$ mit organischen Stoffen.

Ferrocyanwasserstoff bildet als starke Säure mit allen basischen organischen Stoffen, also mit Aminen, Alkaloiden, Kern-N-Verbindungen sowie den analogreagierenden Schwefel- und Phosphorbasen normale Salze; auch Ester sind mehrfach dargestellt worden. Außerdem aber vermag Ferrocyanwasserstoff sich mit zahlreichen sauerstoffhaltigen organischen Stoffen, die sonst nicht als Basen betrachtet werden, z. B. Alkoholen, Estern, Äthern, Ketonen, Aldehyden, O-haltigen Ringen Additionsverbindungen zu liefern, die lebhaft untersucht worden sind. Es können an dieser Stelle nur einige ausgewählte Verbindungen besprochen werden.

Verbindungen mit organischen Basen.

Die Ferrocyanide organischer Basen sind viel weniger für die anorganische, als für die organische Chemie von Interesse, weil sie z. T. für einzelne Stoffe, z. T. für Stoffgruppen charakteristisch sind; so kann z. B. die geringe Löslichkeit der sauren Ferrocyanide tertiärer Amine zur Trennung dieser von primären und sekundären Aminen dienen (E. Fischer[263])); auch in anderen Fällen hat sich $Fe(CN)_6''''$ als Reagens zum Nachweis basischer Stoffe bewährt. Die Ferrocyanide der organischen Basen kristallisieren meist wasserfrei in charakteristischen Formen, sind in Wasser und Alkohol wenig, in Äther und Benzol unlöslich.

Es sind Verbindungen hergestellt worden

1. mit **Aminen:** siehe Kielmeyer[239]), Heintzel[181]), Eisenberg[281, 296]), Fischer[263]), Wurster und Roser[286]), Smith[308]), Hjortdahl[349]), Jackson und Wing[357]), Gabriel[387]), Rây, Das Gupta[1103a]), Treadwell, Eppenberger[1254]);
2. mit **Alkaloiden** und **Kern-N-Verbindungen:** siehe Dollfus[83]), Hesse[188]), Hjortdahl[349]), Knorr[359]), Plugge[364]), Mohler[376]), Beckurts[316, 325, 403]), Blau[405]), Klauber[423]), Greshoff[593]), Cole[1012]), Cumming, Brown[1080]), Gadreau[1175]), Cumming, Brown[1249]);
3. mit tertiären **Phosphinoxyden:** siehe Pickard, Kenyon[656, 657]);
4. mit tertiären **Sulfinen:** siehe Hofmann, Ott[691]).

Ferner ist beschrieben: $[Sb(CH_3)_4]_4[Fe(CN)_6] \cdot 12\,H_2O$ (Westphal[473])); monoklin-prismatisch: 0,9915 : 1 : 0,9918, $\beta = 89^0 47'$ (Fock[483])).

Additionsverbindungen.

Von den Untersuchungen über Verbindungen des $H_4Fe(CN)_6$ mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen mögen die folgenden genannt werden: Etard, Bémont[327]), v. Baeyer, Villiger[547, 557]), Chrétien, Guinchant[581, 582]), McIntosh[692]), v. d. Driessen-Mareeuw[1195]), Cumming, Brown[1249]), Verkade[898]), Browning[536]), Bergmann, Miekeley[1014]), C. Wagener, Tollens[655]). Von besonderer Wichtigkeit ist die Ätherverbindung, weil sie bei der Herstellung von $H_4Fe(CN)_6$ vielfach als Zwischenprodukt auftritt (vgl. S. B 481).

$H_4[Fe(CN_6)] \cdot x\,(C_2H_5)_2O$ wird in mehr oder weniger deutlich kristallinischer Form erhalten, wenn Äthyläther auf wäßrige oder alkoholische Lösungen von $H_4Fe(CN)_6$ oder auf eine stark angesäuerte Ferrocyanidlösung einwirkt (Etard, Bémont[327]), Chrétien, Guinchant[582]), Cumming, Brown[1249])), sowie die Literatur bei der Darstellung von $H_4Fe(CN)_6$). Die Verbindung bildet sich ferner aus festem $H_4[Fe(CN)_6]$ mit flüssigem oder dampfförmigem Äther unter erheblicher Wärmeentwicklung (Browning[536]), Etard, Bémont[327])), wobei Gegenwart von etwas Wasser die Bildungsgeschwindigkeit erheblich steigert (Chrétien, Guinchant[581])).

Über *Zusammensetzung und Natur* dieses Stoffes sind sehr verschiedene Meinungen geäußert worden. Als Verbindung $H_4Fe(CN)_6 \cdot 2$ Äther wird er von Etard, Bémont[327]), Browning[536]), Chrétien, Guinchant[581, 582]) betrachtet, während Cumming und Brown[1249]) die Formel $H_4Fe(CN)_6 \cdot 1$ Äther annehmen. Baeyer und Villiger[557]) fanden, daß die trockene Säure maximal 2,7 Mole Äther aufnimmt, was auch Chrétien und Guinchant[581]) für 0° bestätigten; die letzten meinen daher, daß N)$_6$ H_4Fe(C· 2 Äther noch Äther in fester Lösung aufnahmen kann, während McIntosh[692]), der bei 35° einen Äthergehalt von 2,3 Molen und, ebenso wie Hantzsch[915a]), kontinuierliche Abgabe des Äthers feststellte, den Stoff im ganzen als feste Lösung betrachtete.

Bei Bildung von $H_4Fe(CN)_6 \cdot 2$ Äther ist die Wärmetönung für 1 Mol flüssigen Äther + 4,3 kcal, für 1 Mol Ätherdampf + 11 kcal (Chrétien, Guinchant[582])).

Die Abgabe des Äthers erfolgt nach allen Autoren kontinuierlich;. nachdem Chrétien und Guinchant[581]) festgestellt haben, daß $H_4Fe(CN)_6 \cdot 2$ Äther bei Abwesenheit von H_2O einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, ist es erklärlich, daß die Angaben über die Temperatur schneller Ätherabgabe recht verschieden sind, da dieser Punkt kaum beachtet sein dürfte. Die vollständige Abgabe des Äthers soll im Vakuum oder indifferentem Gasstrom zwischen 40° und 100° erfolgen. Hantzsch[915a]) konnte über H_2SO_4 auch bei Raumtemperatur den ganzen Äthergehalt beseitigen.

$H_4[Fe(CN)_6] \cdot 10\,CH_3OH$, Schmelzpunkt —33°, erhielt McIntosh[692]) aus methylalkoholischer Lösung von $H_4Fe(CN)_6$.

$H_4[Fe(CN)_6] \cdot 10\,C_2H_5OH$, Schmelzpunkt —45°, ist aus äthylalkoholischer Lösung von $H_4Fe(CN)_6$ dargestellt worden. Später hat Hölzl[1284]) durch Dampfdruckmessungen bei 25° auch die Existenz von Additionsverbindungen des $H_4Fe(CN)_6$ mit 4, 3, 2 und 1 Mol C_2H_5OH nachweisen können.

Konstitution: Die strukturchemische Deutung der Verbindungen von $H_4Fe(CN)_6$ mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen, die lebhaft erörtert worden ist, kann hier nur kurz gestreift werden, weil sie ein Teilgebiet der Frage nach der Konstitution aller analogen Verbindungen ist (vgl. z. B. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 4. Aufl. 1921, S. 494 und „Oxoniumverbindungen" von Kehrmann in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (3. Aufl. [1930] III, 458). v. Baeyer und Villiger[547, 548]) sehen in der basischen Natur der sauerstoff-

haltigen organischen Stoffe, insbesondere in der Eigenschaft des Sauerstoffs, sich vierwertig zu betätigen, den Grund ihrer Verbindungsfähigkeit mit Säuren und fassen daher die Additionsverbindungen im Sinne der Ansichten von Collie und Tickle[521]) valenzchemisch $\left(\text{etwa } \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > O < \begin{matrix} H \\ \text{Säurerest} \end{matrix}\right)$ auf. Von Werner[567]) dadagegen werden sie als Koordinationsverbindungen betrachtet. Hiergegen machte McIntosh[692]) auf Grund seiner oben angeführten Versuche geltend, daß die Ätherverbindung als feste Lösung zu betrachten sei, und ferner, daß die von ihm hergestellte Verbindung $H_4Fe(CN)_6 \cdot 10\,C_2H_5OH$ nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Kristallalkoholverbindung aufgefaßt werden müßte, wogegen wiederum die oben erwähnten Verbindungen $H_4Fe(CN)_6 \cdot xC_2H_5OH$ ($x = 1, 2, 3, 4$) anzuführen wären. Da sich die v. Baeyersche Oniumsalztheorie auf vielen anderen Gebieten gut bewährt hat, so dürfte sie auch hier anwendbar sein, besonders wenn man berücksichtigt, daß sich die 4 H-Atome von $H_4Fe(CN)_6$ bei der Oniumsalzbildung verschieden verhalten können, und daß nicht nur rein heteropolare Oxoniumsalze, sondern auch lockergebundene Additionsverbindungen entstehen können, die aber gleichfalls aus den basischen Eigenschaften des Sauerstoffs zu erklären sind.

Ester von $H_4[Fe(CN)_6]$.

Den ersten Versuch, $H_4Fe(CN)_6$ zu verestern, unternahm Buff[113]); das von ihm durch Einleiten von HCl in äthylalkoholische $H_4Fe(CN)_6$-Lösung erhaltene Produkt (s. Äthylester) ist nach neuerer Auffassung kein Ester.

Erst Freund[371]) gelang es, den reinen Äthylester darzustellen. Eingehende Untersuchungen über diese Verbindungen sind in neuerer Zeit von Hartley[743, 750, 789, 831]) und Hölzl[1192]) ausgeführt worden. Genauer kennt man bis jetzt Methyl-, Äthyl- und Propylester. Während von den beiden letzten bisher nur eine Form (nach Hölzl $[(RNC)_4Fe(CN)_2]$, Nichtelektrolyt) bekannt ist, besteht beim Methylester, der sich von den höheren Homologen auch durch Additionsvermögen für AgJ, CH_3Cl, $(CH_3)_2SO_4$ usw. unterscheidet, außerdem noch ein Isomeres (nach Hölzl die Salzform $[(CH_3NC)_4Fe](CN)_2$). In jedem Falle soll der Alkylrest vollständig in innerer Sphäre als Isonitril gebunden sein, das bei Verseifung erkennbar wird.

Methylester, $(CH_3)_4Fe(CN)_6$,

wurde zuerst von Hartley[743, 750, 789, 831]), später von Hölzl[1192]) näher untersucht. Hartley[831]) fand zwei Isomere, die Glasstone[1317]) als stereomer auffaßte, während Hölzl[1192] folgende Strukturisomerie annimmt:

$[(CH_3NC)_4Fe(CN)_2]$	$[(CH_3NC)_4Fe](CN)_2$
α- oder Esterform; Nichtelektrolyt	β- oder Salzform; Elektrolyt.

Der α-Ester soll außerdem noch in 2 stereomeren Formen (cis- und trans) auftreten; die Gründe für Hölzls Auffassung widersprechen z. T. Hartleys Angaben (s. unten).

Darstellung: 1. Man läßt CH_3J auf trockenes $Ag_4Fe(CN)_6$ einwirken, wobei zuerst $[(CH_3NC)_6Fe]J_2 \cdot 4\,AgJ$ (s. unten) entsteht (Hartley[789])), oder auf eine Suspension von $Ag_4Fe(CN)_6$ in absolutem Methylalkohol, wobei unmittelbar α-$(CH_3)_4Fe(CN)_6$ auftritt (Hölzl[1192])).

2. Bei Umsetzung von $(CH_3)_2SO_4$ mit $K_4Fe(CN)_6$ bildet sich primär $[(CH_3)_6Fe(CN)_6](CH_3SO_4)_2$ (s. unten), das durch Kochen mit HCl und $BaCl_2$ in

$[(CH_3)_6Fe(CN)_6]Cl_2$ übergeht; dies spaltet bei 150° im Vakuum $2\,CH_3Cl$ ab unter Bildung von $(CH_3)_4Fe(CN)_6$ (Gemisch beider Isomeren) (Hartley[743, 750, 831]), Hölzl[1192])).

α-$(CH_3)_4Fe(CN)_6$ (nach Hölzl, trans-α-$[(CH_3NC)_4Fe(NC)_2]$ entsteht nach 1. unmittelbar (Hölzl) oder nach 2., indem man das bei 150° im Vakuum gebildete $(CH_3)_4Fe(CN)_6$ in heißem $CHCl_3$ löst und abkühlt. Es scheiden sich zuerst chloroformhaltige, gelbe, rechteckige Platten aus, die jedoch $CHCl_3$ leicht abgeben, wobei ein schwachgelbes Pulver hinterbleibt.

Löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus konz. wäßrigen Lösungen kristallisiert es mit $2\,H_2O$ in kleinen Kristallen, welche beim Erwärmen oder über Schwefelsäure abgegeben werden.

Aus der wäßrigen Lösung läßt sich die Substanz durch Chloroform ausschütteln[1192]).

Molekulargewicht. Die Messung des osmotischen Drucks der wäßrigen Lösung ergab, daß der Ester monomolar und nicht dissoziiert ist (Berkeley und Hartley[871a])).

Zum gleichen Resultate führte die Leitfähigkeitsmessung bei 25° (Hölzl[1192])):

V =	64	128	256	512	1024 l/Mol
μ =	1.50	1.59	1.80	1.88	2.04 Ohm^{-1}.

Die wäßrige Lösung gibt[831]) mit Ferrichlorid eine Rotfärbung, mit Mercurichlorid eine kristallinische Fällung, und gelbe kristallinische Fällung mit Platinchlorwasserstoffsäure, mit $AgNO_3$ nur Opaleszenz, keine sofortige Abscheidung sondern nach einiger Zeit Kristalle von $(CH_3)_4Fe(CN)_6 \cdot AgNO_3$; mit CH_3J entsteht $(CH_3)_6Fe(CN)_6J_2$ (s. unten).

Cis-α-$[(CH_3NC)_4Fe(NC)_2]$. Diese Verbindung ist noch nicht isoliert worden; sie soll nach Hölzl[1192]) im $CHCl_3$-Extrakt des Rohesters vorhanden sein und leicht in die β- oder Salzform übergehen.

β-$(CH_3)_4Fe(CN)_6$, (nach Hölzl $[Fe(CH_3NC)_4](CN)_2$). Aus der Mutterlauge der α-Form scheidet sich beim Eindampfen in der Wärme ein weißes amorphes Pulver ab, das sich (weniger als die α-Form) in H_2O und CH_3OH löst und aus diesem gelbe Nadeln liefert. Praktisch unlöslich in $CHCl_3$ und Äthylalkohol, sowie anderen Lösungsmitteln. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das 6-Hydrat in langen gelben Nadeln. Das osmotisch bestimmte Molekulargewicht entsprach der obigen Formel[831]). Durch $AgNO_3$ wird in sehr verdünnter Lösung ein weißer Niederschlag von $(CH_3)_4Fe(CN)_6 \cdot AgNO_3$, durch HNO_3 ein kristallisiertes Nitrat gefällt; mit CH_3J wird keine Verbindung gebildet; $FeCl_3$ liefert Rotfärbung[831]). Im Gegensatz hierzu gibt Hölzl[1192]) an, daß die Verbindung ein Elektrolyt ist, weil ihre wäßrige Lösung gut leitet; ferner soll $Ag^{\cdot}$ $2CN'$-Gruppen ausfällen; mit $FeCl_3$ soll keine Rotfärbung eintreten.

Additionsverbindungen des Methylesters.

Von Hartley und Hölzl sind Additionsverbindungen des Methylesters erhalten worden, die die empirische Zusammensetzung $(CH_3)_4Fe(CN)_6 \cdot 2CH_3X$ besitzen und von Hölzl als Salze eines zweiwertigen Kations $[Fe(CNCH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ betrachtet werden.

1. **$[Fe(CNCH_3)_6]Cl_2$** aus Sulfat Nr. 5 durch Behandlung mit $BaCl_2$ und HCl (Hartley[743]), Hölzl[1192])); vielleicht identisch mit dem Produkt, das Freund[371])

durch Einleiten von HCl in Methylalkohollösung von $H_4Fe(CN)_6$ erhielt. Löslich in Methylalkohol. Äquivalentes Leitvermögen bei 25° nach Hölzl[1316]):

V =	16	32	64	128	256	512	1024	∞ l/Aeq.
λ =	125,4	135,4	143,4	151,0	155,6	160,3	161,8	169 $Ohm^{-1} \cdot cm^2$.

Über den Zerfall in $(CH_3)_4Fe(CN)_6$ und CH_3Cl s. oben.

2. $[Fe(CNCH_3)_6]J_2$ aus α-Methylester und CH_3J (Hartley[831])).
3. $[Fe(CNCH_3)_6]J_2 \cdot 4AgJ$ aus trockenem $Ag_4Fe(CN)_6 + CH_3J$ bei 95°; graues Pulver (Hartley[789])); dies geht bei Behandlung mit HNO_3 über in
4. $[Fe(CNCH_3)_6](NO_3)_2$ (Hartley[789])).
5. $[Fe(CNCH_3)_6](HSO_4)_2$ aus $K_4Fe(CN)_6 + (CH_3)_2SO_4$ bei 80—90° (Hartley[743]), Hölzl[1192])); daneben bildet sich dieselbe Verbindung $+ 2(CH_3)_2SO_4$.
6. $[Fe(CNCH_3)_6](CH_3SO_4)_2$ entsteht wie Nr. 5 bei völligem H_2O-Ausschluß (Hartley[743])).

Einige weitere Additionsverbindungen sind von Hölzl[1192]) beschrieben.

Äthylester $(C_2H_5NC)_4Fe(CN)_2$.

Der Ester wurde zuerst von Freund[371]) aus Silberferrocyanid und Jodmethyl dargestellt. Er existiert nach Hölzl nur in der Esterform (s. oben).

Scheidet sich aus $CHCl_3$ in $CHCl_3$-haltigen rhombischen[371]) Kristallen ab, die leicht verwittern; aus Wasser gelbe Kristalle[497]). Löslich in Wasser, Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol; nicht löslich in Äther oder CS_2[371]).

Die *Gefrierpunktserniedrigung in Wasser* Δ, welche Buchböck[497]) gemessen hat, ergibt das einfache Mol.-Gewicht des Nichtelektrolyten, wie folgende Tabelle zeigt:

g Ester/l	Δ	Mol.-Gew. aus Δ	g Ester/l	Δ	Mol.-Gew. aus Δ
31.745	—0.1800°	333.3	13.324	—0.0795°	316.7
21.740	—0.1270°	323.5	6.520	—0.0385°	320.0

(Mol.-Gew. theor. = 328.)

Die Leitfähigkeit (25°) ist ebenfalls sehr klein und bestätigt den kryoskopischen Befund (Hölzl[1192])).

V =	32	64	128	256	512	1024 l/Mol.
μ_{25^0} =	1.99	1.12	1.26	1.48	1.88	2.78 $Ohm^{-1} \cdot cm^2$.

Gibt wie das α-Methylderivat mit Ferrichlorid eine violett-rote Färbung und zeigt mit Silbernitrat nur Opaleszenz. Bei 212—214° sowie mit Alkali zersetzt er sich unter Bildung von Äthylisonitril[371]). Die von Buff[113]) durch Einleiten von HCl in alkoholische $H_4Fe(CN)_6$-Lösung erhaltene Verbindung $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6 \cdot 2C_2H_5Cl \cdot 6H_2O$, die leicht in den Ester übergehen soll, wurde von Freund[371]) als Chlorid eines Imidoäthers betrachtet, das beim Verwittern $H_4Fe(CN)_6$ liefert. Baeyer und Villiger[557]) faßten den Stoff als $(C_2H_5OH \cdot H)_4Fe(CN)_6 \cdot 2(C_2H_5OH \cdot H)Cl$ auf.

Propylester, $(C_3H_7NC)_4Fe(CN)_2$.

Wird dargestellt[1192]) durch Erhitzen von Ag-ferrocyanid und Propyljodid unter Ausschluß von Wasser. Der wäßrig-alkoholische Extrakt liefert Nadeln, die aus Chloroform umkristallisiert werden können. Löslich in Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Chloroform. Smp. 107°—111°. Nach Hölzl besteht das Produkt vielleicht aus 2 Isomeren.

Leitfähigkeit nach Hölzl[1192]) bei 25°:

V =	128	256	512	1024 l/Mol.
μ =	3.2	3.5	4.4	5.0 Ohm^{-1} cm^2.

Beim Einleiten von HCl in eine Suspension von $H_4Fe(CN)_6$ in Propylalkohol entsteht nach Freund[371]) $[(C_3H_7)_6Fe(CN)_6]Cl_2 \cdot 6H_2O$.

Über einen **Phenylester** s. Bamberger, Storch[444]).

Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Lithiumferrocyanid, $Li_4[Fe(CN)_6] \cdot xaq$.

Zur Darstellung einer Lösung des Salzes wird Ferrocyanwasserstoffsäure nach der allgemeinen Methode von Porrett[13, 15]) mit Lithiumhydroxyd oder Lithiumcarbonat neutralisiert (Wyrouboff[197])). Aus dieser Lösung erhielt Wyrouboff[197]) das

9-Hydrat (?) in monoklinen sehr zerfließlichen Prismen. Wegen der Hygroskopizität ist jedoch der Wassergehalt dieses Hydrats nicht genau bestimmbar.

6-Hydrat erhielt Meyer[961]) bei Zimmertemperatur in hellweingelben zerfließlichen Kristallen. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser; löst sich auch in Alkohol und kann daher durch diesen aus der wäßrigen Lösung nicht gefällt werden[961]).

Natriumferrocyanid, $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot xaq$.

Das Salz ist zuerst von Porrett[13, 15]) dargestellt worden. Weitere grundlegende ältere Arbeiten stammen von Bunsen[38]), Reindel[182]), Weith[190]) und Wyrouboff[197]).

Die ***Darstellung*** im Laboratorium erfolgt

1. durch Behandeln von Berlinerblau mit Natronlauge;
2. durch Neutralisieren der freien Säure mit Natronlauge oder Natriumcarbonat (Porrett[13, 15]));
3. aus dem Kaliumferrocyanid durch Umsetzen mit einem Natriumsalz (Wyrouboff[197]));
4. aus dem Bleisalz durch Umsetzen mit Natriumcarbonat;
5. aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit Na_2SO_4 (z. B. Hölzl[1328])).

Zur technischen Darstellung benutzte man früher das Schmelzverfahren, indem man statt Pottasche Natriumcarbonat anwandte (Tanatar[295])). Heute wird es durch Umsetzung des aus Gasreinigungsmasse hergestellten Calciumferrocyanid mit NaOH, Na_2CO_3 oder NaCl erhalten[580]). Neuerdings dient als Ausgangsmaterial rohes Natriumcyanid aus Kalkstickstoff. Näheres siehe S. B 640.

$Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$.

Das aus der wäßrigen Lösung kristallisierende Salz ist in früheren Zeiten als 12-Hydrat beschrieben worden (Wyrouboff[197])). Pebal[348]) wies jedoch bereits darauf hin, daß aus der Lösung nicht das 12-, sondern das 10-Hydrat kristallisiert. Dies konnte auch Conroy[509]) bestätigen. Nach neuen eingehenden Untersuchungen von Farrow[1119]) ist mit der gesättigten Lösung bis zu etwa 80° das 10-Hydrat im stabilen Gleichgewicht. Höchstwahrscheinlich sind daher die als 12-Hydrat beschriebenen Produkte mit dem 10-Hydrat identisch. Auch das handelsübliche Salz ist das 10-Hydrat.

Kristallform: Das 10-Hydrat kristallisiert in hellweingelben monoklinprismatischen spröden Nadeln. Kristallmessungen führten Bunsen[38]), Wyrou-

boff[197]), Murmann, Rotter[141]) aus. Achsenverhältnis und Winkel nach Bunsen[38]) a : b : c = 0,8515 : 1 : 0,7867; β = 97°34′ (angegeben für das 12-Hydrat). Nach Bunsen ist es nicht deutlich spaltbar, nach Des Cloizeaux[185]) dagegen nach [110]. Bennett[887]) hat Zwillinge gemessen.

Dichte des festen Salzes ist 1,458 ([674]), angegeben für das 12-Hydrat: Groth I, 329).

Brechungsindizes wurden für gelbes und rotes Licht annähernd von Murmann und Rotter[141]), für Na-Licht genau von Lavenir[427]) ermittelt; dieser fand $\alpha_{Na} = 1{,}51932$, $\beta_{Na} = 1{,}52954$, $\gamma_{Na} = 1{,}54344$; $2\,V_{(ber.)} = 81^0\,29'$.

Magnetismus: Natriumferrocyanid ist diamagnetisch: Die magnetische Suszeptibilität eines Salzes mit 9,5 Mol Wasser ist $\chi = (-0{,}474 \pm 0.003) \cdot 10^{-6}$, die des wasserfreien Salzes $\chi = (-0{,}340 \pm 0{,}001) \cdot 10^{-6}$ (Welo[1235])).

Löslichkeit: Natriumferrocyanid löst sich in Wasser; die Bestimmungen (x = g-Anhydrid / 100 g Lösung) sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tab. 1. Löslichkeit von $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$ (s. Fig. B 141).

Nach Conroy[509])

t° =	18°	20°	42°	53°	58°	60°	77°	80°	96°	98°	98,5°
x =	14,31	15,16	23,20	27,06	29,43	29,83	35,40	37,19	38,31	38,12	38,65

Nach Harkins und Pearce[873]) bei 25°: 17,17 g/100 g Lösung. Dichte der Lösung $d^{25°}/_{4°} = 1{,}0595$.

Nach Farrow[1119])

t° =	24,9°	34,9°	49,8°	64,7°	79,6°	84,7°	89,6°	94,7°	99,7°
x =	17,11	20,58	26,20	31,43	36,85	38,15	38,08	38,25	37,53
$d^{t°}/_{t°}$ =	1,1312	1,1584	1,2004	1,2426	1,2786	1,2916	1,2959	1,2870	1,2861

Nach Friend, Townley und Vallance[1274])

t° =	0,65°	16,7°	25,35°	35,75°	46,6°	59,75°	79,5°	84,2°	85—104°
x =	10,23	14,69	17,63	21,54	24,80	30,35	38,26	39,57	38,5—39,5
$d^{t°}/_{t°}$ =	1,0680	1,1079	1,1303	1,1572	—	—	1,2809	1,2875	—

Nach diesen Messungen ergibt sich im Mittel folgende Löslichkeit:

t° =	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80—100°
x =	10	12,2	14,8	18,5	22,5	26,4	30	33,6	38,5—39,5 g/100 g Lösung

Die Messungen von Conroy, Farrow, sowie Friend, Townley und Vallance stimmen zwischen 25° und 65° gut miteinander überein; oberhalb 65° sind die Abweichungen stärker (Fig. B 141). Die Existenz eines Umwandlungspunktes bei etwa 80° ist schon aus den Messungen Conroys zu schließen, jedoch wurde er erst von Farrow genau bei 81,7° festgestellt und thermometrisch und dilatometrisch bestätigt. Bis 81,7° wird 10-Hydrat als Bodenkörper angenommen; welches Hydrat oberhalb 81,7° beständig ist, wurde noch nicht festgestellt. Die von Friend und Mitarbeitern[1274]) gefundenen „Unregelmäßigkeiten" bei 85°, die als „Abhängigkeit der Löslichkeit von der Versuchsdauer" und als geringe Zersetzung der Lösung gedeutet werden, scheinen einfach durch die Phasenänderung im Umwandlungspunkt erklärbar, wie die Fig. B 141 zeigt. Die gesättigte Lösung siedet bei 104,2° (751 mm [1274])).

Fig. B 141. Löslichkeit von $Na_4[Fe(CN)_6]$.

Die Löslichkeit von $Na_4Fe(CN)_6 \cdot aq$ in $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen steigenden Gehaltes ist von Harkins und Pearce[873]) bei 25° festgestellt worden.

Mole $K_4Fe(CN)_6$/1000 g H_2O	= 0	0,133	0,211	0,353	0,611	1,058
Mole $Na_4Fe(CN)_6$/1000 g H_2O	= 0,682	0,706	0,725	0,781	0,871	0,959

Auch die Dichten der gesättigten Lösungen sind angegeben.

Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen siehe [1275]). In Alkohol ist das Salz nicht löslich.

Dichten gesättigter Lösungen sind von Harkins und Pearce bei 25° [873]) und von Farrow[1119]), sowie von Friend, Townley und Vallance[1274]) zwischen 25° und 100° ermittelt worden und in Tab. 1 bereits angegeben.

Der ***osmotische Druck*** p in Atm. ist nach direkten Messungen bei 0°, wenn m g Anhydrid in 100 g Wasser gelöst sind (Berkeley, Hartley[871a])):

m	= 2,263	3,533	5,067	7,003	8,964
p	= 5,33	7,84	10,69	14,21	17,69.

Elektrisches Leitvermögen. Die vorliegenden Daten sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.

Tab. 2. Äquivalentleitvermögen λ von $Na_4Fe(CN)_6$.

Nach Hölzl[1336]) bei 5°

V	= 32	64	128	256	512	1024	∞ l/Aeq.
λ_{5°	= 62,2	68,1	73,8	79,2	83,9	87,6	93 Ohm⁻¹. cm².

(λ_∞ ist nach der Waldenschen Formel $\lambda_\infty = \lambda_V \left(1 + (n_1 n_2 \cdot 0{,}692)\, V^{-\frac{1}{2}}\right)$ berechnet; n_1 und n_2 sind die Wertigkeiten der beteiligten Ionen, V ist die entsprechende Verdünnung).

Nach Jones und West[637]) bei 25°

V	= 2	4	8	32	128	256	512	1024	∞ l/Aeq.
λ_{25°	= 69,0	76,5	87,3	102,7	119,0	128,5	134,0	140,5	151 Ohm⁻¹. cm².

Nach Melcher[776]) bei 25°

V	= 5	10	20	50	100	200	500	2000	∞ l/Aeq.
λ_{25°	= 80,2	88,15	97,0	110,0	120,0	129,6	140,5	150,7	162 Ohm⁻¹. cm².

Tab. 3. Molarleitvermögen μ von $Na_4Fe(CN)_6$.

Nach Burrows[1016]) bei 25°

V	= 10	20	40	80	160	320	640	2560	∞ l/Mol
μ_{25°	= 293	333	357	387	433	470	506	552	565 Ohm⁻¹. cm²

Nach Hosford und Jones[753]) bei 0°, 12,5°, 25°, 35° in Ohm⁻¹ (umgerechnet)

V =		8	16	32	128	512	1024	2048	4096	l/Mol
μ bei t =	0°	146	161	178	217	250	270	284	294	Ohm⁻¹. cm²
	12,5°	208	230	260	309	356	386	405	424	Ohm⁻¹. cm²
	25°	276	306	340	411	476	514	539	562	Ohm⁻¹. cm²
	35°	334	370	412	495	578	619	653	673	Ohm⁻¹. cm².

Nach Howard und Jones[783]) bei 35°, 50°, 60° in Ohm⁻¹ (umgerechnet)

V =		8	16	32	128	512	1024	2048	4096	l/Mol
μ bei t =	35°	327	355	406	487	590	631	655	686	Ohm⁻¹. cm²
	50°	413	447	519	633	782	832	857	856	Ohm⁻¹. cm²
	60°	501	542	633	776	969	1044	1066	1033	Ohm⁻¹. cm².

Die Messungen von Burrows[1016]) und Hosford u. Jones[753]) bei 25° stimmen leidlich überein.

Das chemische Verhalten des festen und gelösten Salzes ist im allgemeinen das gleiche wie das des Kaliumsalzes (s. dieses und ferner S. B 475); Bildungswärme s. S. B 473.

$Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 9\,H_2O$ (?)

Auf Zugabe von Alkohol zur heißen konzentrierten Lösung des Salzes bis zur Trübung scheiden sich fast farblose monokline Nadeln ab, welche 9 Mole Wasser enthalten (Weith[190]). Hofmann[461]) betrachtete dies Produkt als 10-Hydrat, das gewöhnliche gelbe Salz als 12-Hydrat; beide erhielt er durch Fällung mit Alkohol (kalt?).

Isonitrilprussonatrium $Na_4[Fe(CN)_5(NC)] \cdot 9\,H_2O$ wird von Brunner[1321]) als Isomeres des $Na_4[Fe(CN)_6]$ beschrieben; auf Grund seiner Bildung ist es ein Isonitrilprussonatrium und in seinem chemischen Verhalten weicht es vom gewöhnlichen $Na_4[Fe(CN)_6]$ ab. Wegen seiner Zugehörigkeit zu den Pentacyaniden wird es dort behandelt (s. S. B 605).

Kaliumferrocyanid, Gelbes Blutlaugensalz, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Geschichtliches s. S. B 465.

Es sei noch hinzugefügt, daß Sage[3a]) zum ersten Male die Herstellung von Blutlaugensalz in fester Form erwähnt hat.

Darstellung. Die S. B 470 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Ferrocyaniden sind durchweg auch für die Gewinnung des Kaliumsalzes brauchbar und vorzugsweise hierzu benutzt worden. Zur Darstellung im Laboratorium trägt man meist in eine heiße Lösung von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat solange Berlinerblau ein, wie die blaue Farbe verschwindet. Die vom Eisenhydroxyd filtrierte Salzlauge wird entweder bis zur Kristallisation eingedampft, oder das Salz wird durch Alkohol gefällt (Macquer[1g])). Praktische Bedeutung hat die Arbeitsweise nicht mehr, da das Salz seit langem käuflich ist. Die technische Darstellung sowie die Reinigung des technischen Produktes s. S. B 637.

Das aus der wäßrigen Lösung auskristallisierende oder durch Alkohol gefällte Salz ist das 3-Hydrat, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Eigenschaften des festen Salzes.

Kristallform. Das 3-Hydrat kristallisiert (s. hierzu Schröder[749])) in großen gelben Tafeln (Thomson[19])) oder Säulen oder quadratischen Pyramiden, welche nach Bunsen[38]) „scheinbar" tetragonal sind. Nach Wyrouboff[197]) sind es jedoch dünne Lamellen des monoklinen Systems, welche derartig übereinander gelagert sind, daß sich ihre optischen Achsen rechtwinklig kreuzen. Nach Untersuchungen von Brauns[355]) und Dufet[466]) sind die Kristalle monoklin-pseudotetragonal. Bennett[887]) konnte diese Ergebnisse ebenfalls bestätigen. Desgleichen gelangte Hrynakowsky[1048]) auf Grund der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen zu demselben Resultat. Achsenverhältnis nach Dufet[466]) $a:b:c = 0{,}3936:1:0{,}2943$; $\beta = 90^0 2'$. Die scheinbare Tetragonalität geht einmal aus $\beta = 90^0 2'$ und zweitens aus den nahezu gleichen Winkeln $011:010 = 68^0 27'$ und $110:010 = 68^0 31'$ hervor. Die monokline Natur ist durch das optische Verhalten erwiesen (näheres s. Ernst[1217])).

Mit Hilfe der von Giebe und Scheibe gegebenen Hochfrequenzresonanzmethode konnten Hettich und Schleede[1259]) kürzlich zeigen, daß Kaliumferrocyanid piezoelektrisch nicht erregbar ist. Demnach würde es zur Klasse C_{2h} mit Symmetriezentrum gehören.

Die Gitterkonstante d ist bei 18° $d_{18^\circ} = 8{,}408$ ÅE. Wegen dieser beträchtlichen Größe wird Kaliumferrocyanid in der Röntgenspektroskopie als Beugungsgitter verwendet (Siegbahn [917]), Moseley, Darwin [831a])). Lauediagramme der Kristalle sind von Mark und Susich [1211a]) mitgeteilt.

Die Kristalle sind bernstein- bis zitronengelb, in ganz reinem Zustande orangefarben und vollkommen durchsichtig (Thomson [19]), Nöllner [128])). Sie sind sehr weich [38]) und leicht spaltbar zu dünnen biegsamen Blättchen nach {010}. Siehe hierzu auch Thomson [19]).

Doppelbrechung negativ. Brechungsindex $\beta = 1{,}5772$; $2\,V = 78^\circ 10'$ für Na-Licht (Dufet [466])).

Die K-Kante der Röntgenstrahlenabsorption von Kalium im Kaliumferrocyanids ist um 4,0 (in X-Einheiten) gegenüber ihrer Lage beim Kaliummetall (3431,0) nach längeren Wellen hin verschoben (Stelling [1240])).

Dichte des 3-Hydrats:

d^{-188°	= 1,8988	Dewar [635])	d	= 1,860	Schiff [144a])
d	= 1,833	Thomson [19])	d^{17°	= 1,8533	Dewar [635])
d	= 1,830	Oxley [751])	$d^{20^\circ}/_{4^\circ}$	= 1,889	Briggs [761])

Eine Mikrobestimmung der Dichte führte zu dem bedeutend kleineren Wert $d^{18^\circ}/_{4^\circ} = 1{,}723$ (Brill, Evans [697])).

Dichte des *wasserfreien* Salzes $d^{25^\circ}/_{4^\circ} = 1{,}935$ (Biltz [1202])).

Ausdehnung. Aus den Messungen von Dewar ergibt sich als mittlerer kubischer Koeffizient zwischen 17° und —188°: $1195 \cdot 10^{-7}$/Grad (Dewar [635])).

Härte. Die Ritzhärte wurde, je nach Richtung zu 2—3,5 bestimmt [993b]).

Dampfdruck. Das Wasser ist im 3-Hydrat nicht sehr fest gebunden und wird schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise abgegeben. Beim Erhitzen auf 60° (bzw. 50° Guareschi [919])) oder bei gewöhnlicher Temperatur und einem Druck < 3 mm ([850])) entweicht es vollständig. Es hinterbleibt ein weißes Pulver (Thomson [19])).

Der Dampfdruck p in mm Hg des festen Salzes wurde von Lescoeur [485a]) und Schottky [693]) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt:

t° =	15°	20°	25°	30°	60°	70°	80°	
p	—	7,1	—	—	110,0	170,0	280,0 mm Hg	(Lescoeur [485a]))
p =	5,3	7,35	10,75	14,75	(Mittelwerte)			(Schottky [693]))

Über 35%iger Schwefelsäure, welche einen Dampfdruck von 10—12 mm Hg hat, läßt sich das 3-Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahren. Über Calciumchlorid wird das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgegeben (Guareschi [919])). Bei höheren Temperaturen (t°) fand Fabris [1347]) die folgenden Werte:

t° C	30°	40°	50°	70°	90°	60°	70°	80°	90°
Erhitzungsdauer (St.)	7	6	3	3	3	1	1	1	1
H_2O-Abgabe (Mole)	0,8	2	2,8	2,96	2,99	1,0	2,0	2,7	3,05

Oberhalb 50° tritt ein geringer Verlust an HCN ein.

Die ***mittlere spezifische Wärme*** des Hydrats wie auch des wasserfreien Salzes ist bis zu tiefen Temperaturen herab gemessen worden, und es zeigte sich hierbei (Schottky [693])), daß das Kaliumferrocyanid in ganz besonderer Weise zur Prüfung des Wärmetheorems von Nernst geeignet ist.

Tab. 4. Mittlere spez. Wärmen.

Temperatur-intervall	spez. Wärme des 3-Hydrats	Molwärme des 3-Hydrats	spez. Wärme des Anhydrids	Molwärme des Anhydrids	Autor
21—51°	0,280	118,33	—	—	Kopp[166a]
1—40°	0,2688	113,44	0,2142	78,85	Lindemann[735]
0°—18°	0,2711	113,21	0,2163	78,46	Schottky[693]
0°—34°	0,2735	113,97	0,2181	79,10	Schottky[711]
0°—77°	0,2533	107,1	0,1932	71,2	Koref[735]
—80° b. —190°	0,2046	86,5	0,1400	51,5	Koref[735]

Die ***wahren spezifischen Wärmen*** sind von Nernst[737]) gemessen worden.

Tab. 5. Wahre spez. Wärmen und Molarwärmen.

Temperatur	Wahre spez. Wärme des 3-Hydrats	Molwärme des 3-Hydrats	Wahre spez. Wärme des Anhydrids	Molwärme des Anhydrids
—75°	0,228	96,2	0,1891	69,6
—190°	0,1221	51,5	0,1075	39,6

Lösungs- und Hydratationswärme (s. Tabelle S. B 473). Aus den oben angeführten Dampfdruckmessungen berechnete Schottky[693]) die Affinität A der Reaktion $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O(Eis) = K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ bei 17° zu 610 cal/1 Mol H_2O. Andrerseits berechnete er aus Hydratationswärme und spezifischen Wärmen mit Hilfe des vereinfachten Nernstschen Wärmesatzes A = 240 cal; die sehr erhebliche Differenz von 370 cal führte er darauf zurück, daß die Molarwärme nicht eine lineare, sondern eine verwickelte Funktion der Temperatur ist; auch vermutete er eine auffallend hohe Wärmekapazität des Kristallwassers.

Die genauere Rechnung ist von Nernst[737]) (zur Prüfung des Wärmesatzes) durchgeführt worden. Aus den oben angeführten spezifischen Wärmen ergibt sich, daß dU/dT (U = Hydratationswärme mit Eis) $= -0{,}0098\,T - 5{,}2 \cdot 10^{-10} T^4$ ist. Hieraus ergibt sich (in Verbindung mit den Nernstschen Formeln für A und U) $U - A = -928$ (273°); für U_{273} folgt aus Schottkys Messungen die Hydratationswärme bezogen auf Eis $U_{273} = -442$ cal/Mol Eis, daher

$$A_{273} = 928 - 442 = 486 \text{ cal}$$

Andererseits ergibt sich aus den oben angeführten Dampfdruckmessungen von Schottky $A_{273} = 518$ cal, was mit dem nach dem Wärmesatz berechneten Wert gut übereinstimmt. Auffällig ist der große Unterschied von über 900 cal zwischen U und A.

Wärmeleitvermögen λ. Für einen Kristall fanden Eucken und Kuhn[1273a]) bei $-189.6°: \lambda \cdot 10^3 = 4.35$, bei $0°: \lambda \cdot 10^3 = 4.23$ cal/cm. sec. Grad.

Optische Eigenschaften: *Absorption im Infrarot.* Ein Spaltstück || c zeigt bei einer Schichtdicke von 0,3 mm die Absorptionsbanden des Wassers im Infrarot bei 1,5, 2 und 3 μ, während diejenigen bei 4,75 und 6 gegen 5 bzw. 6,2 μ verschoben sind [666]). Hieraus kann geschlossen werden, daß das Wasser nicht chemisch konstitutiv sondern lediglich als Kristallwasser gebunden ist. S. hierzu die auf Grund der magnetischen Eigenschaften gefundenen gleichen Ergebnisse, S. B 494.

Kaliumferrocyanid ist tribolumineszent (Gernez[698])).

Ramanspektrum: Die Verschiebung der Linie 5460. Å beträgt $\Delta\nu = 2161\ cm^{-1}$ (Krishnamurti[1311c])). Vgl. auch Damaschun[1360]).

Magnetismus: Kaliumferrocyanid ist diamagnetisch (Quincke[335])) entsprechend der Regel von Ladenburg (s. S. B 472).

Die Messungen der Suszeptibilität (χ) von festem Hydrat und Anhydrid sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$				$K_4Fe(CN)_6$	
$\chi \cdot 10^6$	Autor	$\chi \cdot 10^6$	Autor	$\chi \cdot 10^6$	Autor
—0,44	Quincke[335])	—0,407	Gray, Birse[849])	—0,366 ± 0,001	Welo[1235])
—0,435	Meslin[634, 649])	—0,56	Berkman, Zocher[1118])		—
—0,423	Oxley[751])	—0,408*)	Welo[1235])	—0,394	Gray, Birse[849])
		—0,352**)	Ishiwara[853])		

Die Werte von Berkman und Zocher mit geringen Substanzmengen machen keinen Anspruch auf Genauigkeit. — Nach Ishiwara[853]) bleibt χ von 19° bis —190° fast konstant. Aus den Messungen von Welo ergibt sich für das gebundene Wasser ungefähr dieselbe Suszeptibilität wie für das gewöhnliche Wasser. Gray und Birse fanden dagegen, daß bei der Vereinigung des Anhydrides mit Wasser der Diamagnetismus um etwa 9% verringert wird.

Welo machte ferner darauf aufmerksam, daß die Werte für die Suszeptibilität von der angewandten Feldstärke abhängen, was durch die Anwesenheit von Spuren ferromagnetischen Materials (natürliche Zersetzungsprodukte) gedeutet wird.

Löslichkeit. Kaliumferrocyanid ist in Wasser stark löslich. Außer einigen Werten von Thomson[19]), Michel und Kraft[109]), Conroy[509]), Schiff[144]) liegen folgende Messungsreihen vor (x = g Anhydrid/100 g Lösung bei t° C; Bodenkörper bis ~87° $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, oberhalb 87° nicht genau bekannt, s. unten).

Tab. 6. Löslichkeit von $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

Nach Etard[446])

t° =	—2°	7°	14°	30°	56°	60°	75°	89°	98°	157°
x =	10,8	15,4	17,9	23,0	31,7	34,0	39,1	41,9	42,6	46,8

Nach Fabris[959]) und [1347])

t° =	0°	10°	23°	50°	80°	81,1°	86,4°	87,3°	92,6°	100°
x =	12,47	17,52	23,36	32,65	40,29	40,49	41,41	41,28	43,88	46,09

Nach Fabris (Privatmitteilung; kursive Zahlen = metastab. Kurve)

t° =	80°	84°	87.3°	*88.3°*	*92.8°*	*95.8°*	99.6°	100°	104.1°
x =	40.16	40.81	41.34	*41.68*	*43.43*	*44.74*	42.63	43.13	43.77
	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$						$K_4Fe(CN)_6 \cdot x\,H_2O$		

Nach Vallance[982, 1194])

t° =	7,5°	10°	15°	17,7°	20°	25°
x =	16,10	17,36	19,52	21,64	21,89	23,97
$d^{t°}/_{4°}$ =	1,1211	—	1,1378	1,1471	1,1543	1,1701

Nach Farrow[1119])

t° =	24,9°	34,9°	49,8°	64,7°	79,6°	99,7°
x =	23,95	28,01	33,13	36,94	40,45	43,78
d =	1,1731	1,2018	1,2350	1,2635	1,2854	1,3115

Nach Harkins und Pearce[873])

t° = 25°
x = 19,87

Nach Iljinski und Lapin[1186])

t° =	25°	40°	50°	104°
x =	22,4	28,65	33,49	43,11

*) Feldstärke 11000 Gauß. **) Feldstärke 2600 Gauß.

Der graphische Vergleich sämtlicher Werte läßt erkennen (Fig. B 142), daß die Löslichkeiten von Etard zwischen 20° und 60°, und von Harkins und Pearce bei 25° etwas zu niedrig, die von Fabris bei 100° etwas zu hoch sind. Unter Berücksichtigung dieser Abweichungen ergeben sich folgende *Mittelwerte:*

t°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	*90°*	*100°*
x	13,0	17,5	22,4	26,9	29,9	33,3	35,9	36,0	40,7	*42,8*	*43,6*

Der von Etard bei etwa 84° vermutete Umwandlungspunkt wurde von Farrow nicht bestätigt, die gefundene Unregelmäßigkeit auf Verunreinigungen durch Natriumferrocyanid zurückgeführt. Auch Fabris konnte zuerst [959]) einen Umwandlungspunkt nicht festlegen; später [1347]) gelang es, durch Erhitzungs- und Abkühlungslinien an einem $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$-Brei sowie durch Löslichkeitsbestimmungen zwischen 80° und 90° (s. Tab. 6) zu zeigen, daß bei 87,3° eine Entwässerung des 3-Hydrates (in Gegenwart der Lösung) stattfindet; ob ein niederes Hydrat oder Anhydrid entsteht, ist nicht ermittelt [1347]). Die von Fabris [1347]) mitgeteilten Zahlen oberhalb 80° sind z. T. unrichtig, insbesondere ist die im Original gezeichnete Lage der Löslichkeitslinien theoretisch (wegen der Stabilitätsbeziehung) unmöglich. Neuere Messungen von Fabris (Privatmitteilung, Tab. 6), die in Fig. B 142 nicht berücksichtigt sind, zeigen, daß sich die Löslichkeitslinie von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ metastabil von 87,3° bis ∾ 96° verfolgen läßt und daß die Löslichkeitslinie des oberhalb 87.3° stabilen Bodenkörpers ($K_4Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$) unterhalb der metastabilen Löslichkeitslinie liegt.

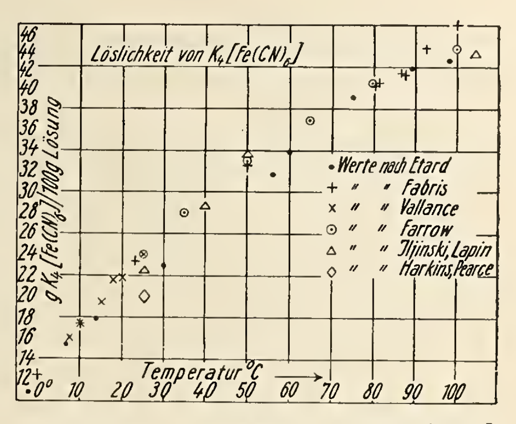


Fig. B 142. Löslichkeit von $K_4[Fe(CN)_6]$

Ein von Vallance [982, 1194]) bei 17,7° angenommener Umwandlungspunkt ist recht unwahrscheinlich, zumal da oberhalb und unterhalb der angegebenen Temperatur $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ Bodenkörper ist.

Der eutektische Punkt des $K_4Fe(CN)_6$ liegt bei —1,7° (Guthrie [275])), bei —1,58° (Fabris [959])).

Über die Löslichkeit von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ in $Na_4Fe(CN)_6$-Lösungen steigenden Gehaltes bei 25° und die Dichten der gesättigten Lösungen liegen folgende Zahlen von Harkins und Pearce [873]) vor:

Mole $Na_4Fe(CN)_6$/1000 g H_2O	= 0	0,051	0,123	0,490	0,870	0,959	1,044
Mole $K_4Fe(CN)_6$/1000 g H_2O	= 0,895	0,883	0,881	0,916	0,990	1,052	1,116
Dichte bei 25°/4°	= 1,091	1,099	1,093	1,172	1,197	1,227	1,258

Für die Löslichkeit von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ in KOH-Lösungen steigenden Gehaltes bei 25° fand Grube [840]):

Normalität von KOH	= 0,1	0,25	0,50	0,70	0,94	1,40	1,88
$gK_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$/l Lösung	= 308,5	283,5	247,1	217,4	184,8	132,1	86,12

Die starke Löslichkeitsverminderung ist bemerkenswert.

Löslichkeit im Alkohol-Wassergemisch s. [1275]), in Anilin-Wasser-Gemisch [1184]). Über den Einfluß von $K_4[Fe(CN)_6]$ auf die Löslichkeit schwerlöslicher Salze im Zusammenhang mit der Theorie von Debye-Hückel s. La Mer, Mason [1187]).

In *organischen Flüssigkeiten* wie Alkohol[19]), Äther, Essigsäure, Methylester (Naumann[715])) ist $K_4Fe(CN)_6 \cdot aq$ nicht löslich; deswegen kann durch Alkohol das Salz aus wäßriger Lösung ausgefällt werden (Scheele[5])). Unlöslich ist es ferner in flüssigem Ammoniak (Franklin, Kraus[507])).

Lösungswärme s. Tabelle S. B 473.

Die chemischen Eigenschaften des festen Salzes werden bei den chemischen Eigenschaften der Lösungen behandelt.

Physikalische Eigenschaften der Lösungen von Kaliumferrocyanid.

Farbe: Verdünnte Lösungen des Salzes sind fast farblos bis schwachgelb, gesättigte (nach alten Angaben!) gelb bis grünlich-gelb (Houston[224])). Eine mit Aluminiumgrieß behandelte Ferrocyanidlösung ist fast vollständig farblos (Baur[1078]). Über die Lichtabsorption s. S. B 473.

Dichten gesättigter Lösungen sind von Vallance[1194]) und Farrow[1119]) gemessen worden und bereits in der Tab. 6 der Löslichkeit angegeben; die Werte für verdünnte Lösungen findet man in Tab. 7.

Tab. 7. Dichten verdünnter Lösungen von $K_4[Fe(CN)_6]$
(x = Gew.-% Anhydrid)

Nach Berkeley, Hartley und Stephenson[713]) bei 0°/4°

x	1,49	2,94	5,33	8,17	11,96
$d^{0°/4°}$	1,01050	1,02085	1,03775	1,05810	1,08575

Nach Schiff[144]) bei 15°

x	1,84	3,70	5,56	7,4	11,1	16,6
$d^{15°}$	1,0121	1,0243	1,0380	1,512	1,0786	1,1211

Nach Doumer[433]) bei 18°

x	0,60	0,96	1,86	4,70	6,02
$d^{18°/4°}$	1,0028	1,0052	1,0114	1,0308	1,0403

Nach Heydweiller[955]) bei 18°/18°

x	4,45	8,69	12,65	16,5
Äq./L.	0,5	1,0	1,5	2,0
$d^{18°/18°}$	1,0307	1,0605	1,0896	1,1182

Nach Jones, Bassett[624]) und Jones[659])

Mol/l	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
x	3,59	7,02	10,29	13,42	16,43
$d^{25°}$	1,0217	1,0511	1,0750	1,1001	1,1216

Nach Wagner[398]) bei 25° (auf $d^{25°/4°}$ umger.)

x	1,14	2,28	4,47	8,66
Äq./L.	$^1/_8$	$^1/_4$	$^1/_2$	1
$d^{25°/4°}$	1,0044	1,0120	1,0270	1.0585

Nach Palitzsch[1257]) bei 25°

Mol/1000 g Wasser	0,5
$d^{25°}$	1,10502

Kontraktion. Über die Kontraktion bei der Auflösung liegen einige ältere Angaben von Schiff[144]) und Traube[411]) vor. Rakshit[1083]) gibt die folgende Tabelle.

Gew.-% $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	Vol. d. Lsg. ccm	$d^{20^0}/_{20^0}$	Vol. d. Lsgs.-mitt. ccm	Kontraktion ccm
1	10000,0	1,00655	9965,5	34,5
5	2000,0	1,03000	1960,0	40,0
10	1000,0	1,05845	958,8	41,2*)
30	333,0	1,16680	288,9	44,1*)

Es wurden je 100 g Salz zu dem Vol. in Spalte 2 gelöst; dann ergibt sich Vol. des Lösungsmittels Spalte 4 als $V_{Lsg} \cdot d - 100$.

Aus der Kompressibilität (s. unten) haben Moesveld und Hardon[1356]) für verschiedene $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen die molaren Lösungsvolumina für mehrere Drucke berechnet.

Tab. 8. Molares Lösungsvolumen von $K_4Fe(CN)_6$ bei versch. Drucken

Mol/l	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0,0230	121,5	130,3	137,4	144,3
0,0458	123,8	132,7	139,8	144,1
0,1881	131,0	140,2	147,3	152,1

Hiernach nimmt das Lösungsvolumen mit wachsendem Druck zu, d. h. die Elektrostriktion sinkt. Auf Grund gewisser Annahmen ließ sich aus diesen Zahlen die Hydratationszahl von $K_4Fe(CN)_6$ zu 37 berechnen.

Kompressibilität: Moesveld und Hardon[1356]) fanden für die Abhängigkeit des mittleren Kompressibilitätskoeffizienten (k) vom Druck p bei $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen mit a% Salzgehalt folgende Gleichungen:

$a = 0 \quad : k = 45{,}1 \cdot 10^{-6} - 5{,}58 \cdot 10^{-9}p \qquad a = 0{,}845 : k = 44{,}6 \cdot 10^{-6} - 5{,}55 \cdot 10^{-9}p$
$a = 1{,}68 : k = 43{,}9 \cdot 10^{-6} - 5{,}34 \cdot 10^{-9}p \qquad a = 6{,}66 \quad : k = 40{,}2 \cdot 10^{-6} - 4{,}68 \cdot 10^{-9}p.$

Zähigkeit: Wagner[398]) hat die Zähigkeit η verschiedener Lösungen bei 25° ermittelt (Ausflußzeit des Wassers = 1).

Salzgehalt der Lösung in %:	0,57	1,14	2,28	4,47	8,67
η:	1,0026	1,0116	1,0228	1,0514	1,1124

Oberflächenspannung ist nach der Tropfmethode bei t° von Morgan und Bole[805]) und Palitzsch[1257]) ermittelt worden.

	Konzentration	Tropfengew. in mg	γ in dyn/cm	
0°	1 Äq. wasserfr.	85,17	76,19	Morgan und Bole
t°	Salz in 1000 g H_2O	—	76,19—0,1510 t	Morgan und Bole
25°	0,5 Mol/1000 g H_2O	77,47	73,48	Palitzsch

Palitzsch ermittelte außerdem noch die Änderung der Oberflächenspannung in Gegenwart von Urethan.

Dampfdruck wäßriger Lösungen ist bei 100° von Tammann[358]) gemessen worden. Es bedeutet $(p_0 - p)$ Dampfdruckerniedrigung des Wassers.

$gK_4Fe(CN)_6$ in 100 g Wasser =	10,46	17,83	28,12	46,28	56,09
$p_0 - p$ in mm Hg =	8,9	15,9	26,7	47,2	59,6

Osmotischer Druck: H. de Vries[395]) ermittelte durch Versuche mit lebenden Membranen, daß bei 14° in einer 0,089 mol. Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ aus 100 Molekeln 309 Teilchen gebildet sind. (Als Einheit diente Harnstoff: Isotonischer Koeffizient = 1,7); Gefunden für obige Salzlösung I. K. = 5,26.

*) Druckfehler im Original.

Außerdem ist der osmotische Druck p (in Atm.) einer Lösung, welche m g-Mol Salz in 1000 l Wasser enthält, von Adie[417]) bei t = 15—19° gemessen worden.

Tab. 9. Osmotischer Druck wäßr. $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösungen nach Adie[417])

m =	6,25	12,5	15,62	16,25	20,62	25,0	37,5	50,0
p =	0,50	0,95	1,27	1,49	1,68	1,92	2,57	3,44
i =	3,58	3,40	3,64	3,99	3,64	3,42	3,30	3,07

Hiernach liegt die Zahl i der aus einer Molekel gebildeten Teilchen zwischen 3 und 4. Entsprechende Untersuchungen bei 0° liegen vor von Berkeley, Hartley und Stephenson[713]). (Bezeichnungen wie in voriger Tabelle. $p_{ber.}$ ist der nach dem Boyleschen Gesetz (ohne Zerfall) berechnete Wert.

Tab. 10. Osmot. Druck von $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösungen nach [713])

m =	41,29	82,16	151,2	236,2	354,7
p =	2,93	5,41	9,19	13,52	19,25
$p_{ber.}$ =	0,93	1,84	3,39	5,29	7,95
$p/p_{ber.}$ = i =	3,15	2,94	2,80	2,56	2,42

Gefrierpunkte wäßriger Lösungen (Δt^0) sind von van't Hoff[429]), sowie Noyes und Johnston[716]) und Jones u. Bassett[624]) bestimmt worden.

Tab. 11 Gefrierpunkte von $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösungen.

	van't Hoff[429]):				Jones, Bassett[424]), Jones[659]):			
m = Mole/l =	0,0125	0,025	0,05	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4
Δt^0 =	— 0,086	— 0,162	— 0,300	— 0,552	— 0,580	— 1,05	— 1,45	— 1,78
$\Delta t/m$ =	6,87	6,5	6,0	5,52	5,80	5,25	4,83	4,45

Nach Noyes, Johnston[716]):

Milli-Äq./1000 g H_2O =	30	50	100	144	200	400	500	763
Δt^0 =	—0,052	—0,083	—0,154	—0,215	—0,286	—0,519	—0,626	—0,915

Noyes und Falk[734]) geben als Mittelwerte der bis 1910 ausgeführten Messungen folgende Zahlen an:

Grammäquivalente/1000 g H_2O	0,050	0,100	0,200	0,300
Molare Depression	6,568	6,172	5,720	5,412

Die ***Lichtbrechung*** (n) der $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen ist von Limann[993a]) bei 18° bestimmt worden; in der Tabelle sind die Werte [n(Lösung)—n(Wasser)] 10^5 = δn angegeben:

Aeq/l =	0,5	1	2	Aeq/l =	0,5	1	2
δn_α =	920	1800	3508	δn_β =	963	1886	3662
δn_D =	931	1821	3552	δn_γ =	985	1924	3743

R_D (Lorenz-Lorentz-Refraktion für D-Linie) = 66,73.

Die ***Lichtabsorption*** ist bereits im allgemeinen Teil S. B 473 behandelt.

Die ***elektrische Leitfähigkeit*** ist sehr oft und gründlich gemessen worden, weil gerade bei diesem Salz Komplexbildungs- und Dissoziationsverhältnisse immer wieder Anlaß zur Klärung theoretischer Fragen gegeben haben. Zu dem wiedergegebenen Zahlenmaterial ist zu bemerken, daß die sämtlichen (in Siemens ausgedrückten) Werte von Jones und Mitarbeitern, van't Hoff, Krannhals durch Multiplikation mit 1,066 (s. Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte 1916, S. 3) in $Ohm^{-1}\,cm^2$ umgerechnet worden sind.

Tab. 12. Äquivalentleitvermögen (λ) von $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösungen.

λ nach van't Hoff und Reicher bei t = 14°

V =	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	10240 l/Aeq.
λ =	77,4	84,9	92,9	101,7	110,4	117,0	122,9	126,8	130,0	130,4	130,6 Ohm^{-1}

λ nach Heydweiller[955]) bei t = 18°

V =	0,5	0,66	1	2 l/Aeq.
n =	2	1,5	1	0,5 Aeq./l
λ =	62	64,5	66,8	78,3 Ohm^{-1} (68,3? Druckfehler)

1. nach Walden[356]) 2. nach Hölzl[1316]) bei t = 25°

V =	32	64	128	256	512	1024	∞	
1. λ =	115,6	127,4	138,9	149,1	156,9	162,7	173	Ohm^{-1}
2. λ =	117,0	130,0	141,7	149,3	155,8	161,5	175,5	,,

λ nach Melcher[776]) bei t = 25°

V =	5	10	20	50	100	200	500	2000	∞
λ =	89,8	98,2	108,3	123,3	135,4	146,9	160,1	173,1	185 Ohm^{-1}

λ nach Krannhals[404]) bei t = 50,3° (umger. von Walden[1050]))

V =	1	2	4	8	16	32	64	128	256	1000	∞
λ =	110	118	119	138	152	167	190	206	226	249	294 Ohm^{-1}

Weitere Messungen von Krannhals bei 18°, 82°, 99,4°.

λ nach Noyes und Johnston[716]) bei t = 0°, 18°, 25°, 50°, 75°, 100°. (Konz. bei Versuchstemp. bestimmt.)

V =	2,5	5	10	20	80	500	2000	∞	
λ bei 0°	45,4	48,8	53	58,2	71	84,8	91,6	98,4	Ohm^{-1}
,, ,, 18°	72,1	77,8	84,9	93,7	113,4	137,0	—	159,5	,,
,, ,, 25°	83,3	90,1	98,4	108,6	131,6	158,9	171,1	185,5	,,
,, ,, 50°	124,8	135,7	148,1	163,3	200,3	243,8	—	288	,,
,, ,, 75°	165,7	180,6	198,1	219,5	271	335,8	—	403	,,
,, ,, 100°	203,1	222,3	245	272,4	340	427,6	—	527	,,

Tab. 13. Molarleitvermögen (µ) von $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösungen

µ nach Jones und Bassett[624]) bei t = 0°

V =	2	2,5	3,33	5	10	l/Mol.
$\mu_0{}^0$ =	164,3	166,3	168,9	174,2	183,1	Ohm^{-1} cm^2

µ nach Jones und West bei t = 0°, 13,1°, 25°, 35° [637]) und 35°, 50°, 65° [736])in Ohm^{-1} cm^2

V =	4	8	16	32	128	512	1024	2048	8192	
μ_{0^0}	172,8	180,0	194,0	208,3	251,7	299,2	314,6	335,8	349,8	[637])
μ_{13^0}	238,9	266,8	271,8	295,3	392,1	425,8	449,2	478,7	497,8	[637])
μ_{25^0}	306,1	325,2	348,7	381,4	461,4	550,7	582,6	616,2	638,5	[637])
μ_{35^0}	364,4	388,6	420,1	459,1	558,4	666,8	703,6	749,4	771,8	[637])
μ_{50^0}	440,8	480,3	—	570,3	706,9	872,7	—	975,8	1004	[736])
μ_{60^0}	528,3	578,8	—	694,0	861,6	1073	—	1195	1229,3	[736])

µ bei 25° a) nach Burrows[1016]) b) nach Jones und Bassett[624])

V =	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	∞
a) µ =	338	378	396	433	479	517	564	612	646	672	680
b) µ =	—	—	393,8	432,3	477,4	529	565	593	618,3	613,0	— Ohm^{-1} cm^2

Ein graphischer Vergleich der obigen Werte zeigt durchweg gute Übereinstimmung (Fig. B 143). Wien[1261, 1285]) hat auf gewisse Schwierigkeiten bei Leitfähigkeitsmessungen an Ferrocyanidlösungen hingewiesen. Über „Spannungs"- und „Dispersions"-Effekt s. S. B 474.

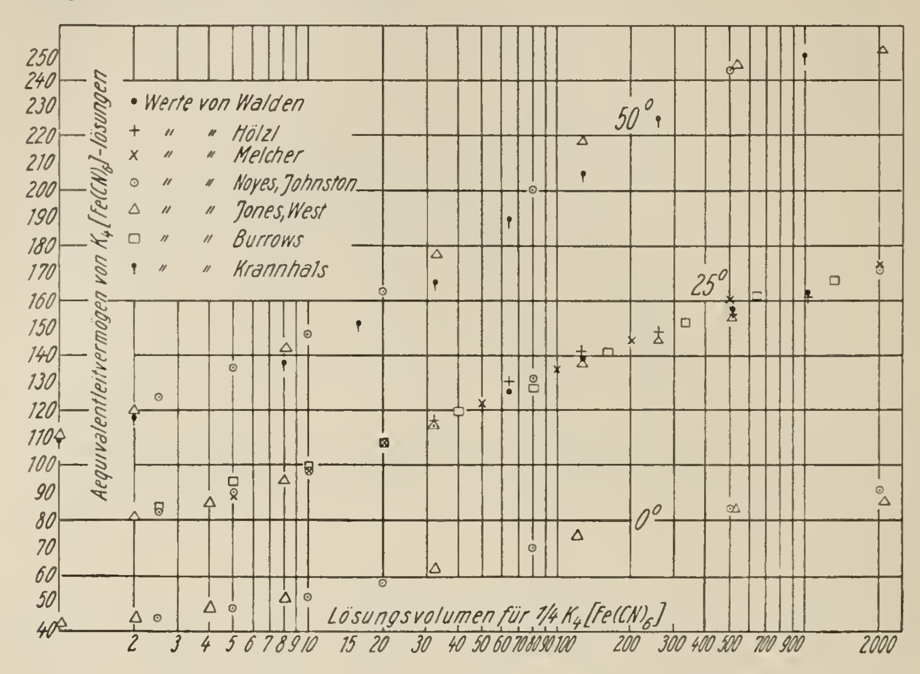


Fig. B 143. Elektr. Äquivalentleitvermögen nach verschiedenen Autoren.

Als *Temperaturkoeffizient* c der Leitfähigkeit ergeben sich aus den Messungen von Jones nach $c = \frac{100}{\mu_1} \cdot \frac{\mu_2 - \mu_1}{t_2 - t_1}$ die folgenden Werte:

für V	zwischen 0° und 13,1°	zwischen 13,1° und 25°	zwischen 25° und 35°	zwischen 35° und 50°	zwischen 50° und 65°
4	2,91	2,36	1,91	1,42	1,30
32	3,17	2,45	2,04	1,61	1,44
2048	3,24	2,41	2,16	2,01	1,50

Aus der Größe der Änderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur kann auf eine beträchtliche Abnahme der Hydratation des $[Fe(CN)_6]''''$-Ions mit zunehmender Temperatur geschlossen werden (Noyes[680]), Johnston[717])). S. auch: Allgemeiner Teil S. B 473.

Dissoziation (Osmotisches Verhalten) nach der klassischen Theorie.

Van't Hoff[396, 429]) hatte darauf hingewiesen, daß der aus de Vries' osmotischen Versuchen (s. oben) berechnete i-Wert = 3,09 mit dem aus eigenen Leitfähigkeitsmessungen gefundenen und denen aus Gefrierpunktsmessungen zwischen 0,1 und 0,01 Mole/l gut übereinstimmt. Die aus osmotischen Messungen berechneten i-Werte sind bereits S. B 498 mitgeteilt; sie steigen bis 3,58 bei 0,006 Mol/l an. Berechnungen des „klassischen" Dissoziationsgrades (α) für 0—35° aus dem Leit-

vermögen bei Jones und West[637, 736]). Vergleichende Berechnungen für i und α aus Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen von Noyes und Johnston[716]) findet man in der folgenden Tabelle.

Konz. in Milli-äq. /1000 g H_2O	i ber. aus Gefrierp.-messungen	i ber. aus Leitf.-messungen	α ber. aus Gefrierp.-messungen	α ber. aus Leitf.-messungen
50	3,57	3,37	63,4	52,1
100	3,32	3,16	58,1	53,8
200	3,08	2,99	52,0	49,8
400	2,79	2,85	44,8	46,2

Die Rechnung stützt sich auf die Beziehung $i = 1 + (k-1)\alpha$ und ergibt $k = \sim 5$. Zu ähnlichen Ergebnissen kam neuerdings auch Burrows[1016]).

Über die Dissoziation nach moderner Auffassung von Debye und Falkenhagen s. S. B 474.

Der stöchiometrische Aktivitätskoeffizient γ ist aus den von Noyes und Falk angenommenen Gefrierpunkten von Rosenfeld (Landolt-Börnstein: Phys.-chem. Tab. (5. Aufl.) Ergänz.-Bd. II, 1121)) berechnet worden:

Mole/1000 g H_2O =	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,363
γ =	0,650	0,447	0,360	0,279	0,189	0,134	0,094	0,052

Beziehung der Leitfähigkeitswerte zu physikalischen Konstanten.

Nach Walden[752, 1050]) besteht zwischen der Endleitfähigkeit eines Elektrolyten λ_∞, der Viskosität η, dem Assoziationsgrad x und der Dielektrizitätskonstante ε des Wassers bei der Temperatur t° die Beziehung $\lambda_\infty \eta x \varepsilon^{-1} = \text{Konst.}$

Die Gültigkeit dieser Beziehung bei Kaliumferrocyanid geht aus folgender Tabelle hervor.

t° =	0°	18°	25°	50°	75°	100°	
η	0,0178	0,01056	0,00891	0,00548	0,00380	0,00283	Thorpe
x	2,52	2,42	2,08	2,24	2,10	1,98	
ε	88,1	80,8	78,4	70,0	63,8	57?	Drude
λ_∞	98,4	159,5	185,0	288	403	527	Noyes
λ_∞ ber.	—	—	—	286	402	511	
Konst.	1,0501	1,0505	1,0501	[1,0502]	[1,0502]	[1,0502]	

Die Konstanz der Waldenschen Beziehung ist für t = 0°, 18° und 25° recht befriedigend erfüllt. Die aus dem Mittelwert (1,0502) berechneten Werte von λ_∞ bei 50°, 75° und 100° stimmen, wie die Tabelle zeigt, gut mit den experimentell gefundenen überein.

Die ***Dielektrizitätskonstante DE*** wäßriger Lösungen von $K_4Fe(CN)_6$ ist von Walden und Werner[1198]), sowie Skancke und Schreiner[1191]) nach der Resonanzmethode, von Rieckhoff[1277]) nach der sog. Dekrementmethode gemessen worden.

Folgende Werte sind angegeben:

DE bei 18°			DE bei 21°		
Mole/l	DE	Autor	Mol/l	DE	Autor
$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	80,3	S. S.[1191])	0	80,18	W. W.[1198])
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	79,0	R.[1277])	$0{,}182 \cdot 10^{-3}$	78,68	W. W.
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	79,8	S. S.	$0{,}364 \cdot 10^{-3}$	77,22	W. W.
$0{,}75 \cdot 10^{-3}$	79,5	S. S.	$0{,}545 \cdot 10^{-3}$	76,05	W. W.
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	79,1	S. S.	$0{,}727 \cdot 10^{-3}$	74,93	W. W.
$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	78,9	S. S.			

Rieckhoff glaubt, die starken Abweichungen der eigenen und der Skancke-Schreinerschen Zahlen von den Walden-Wernerschen auf einen Messungsfehler der letzten zurückführen zu können.

Magnetismus: Die molekulare Suszeptibilität der wäßrigen $K_4Fe(CN)_6$-Lösung erwies sich praktisch konstant (Cabrera und Moles[807])). S. auch Pascal[689, 724]), ferner Quartaroli[905a]).

Chemische Eigenschaften des festen Salzes und der wäßrigen Lösungen.

Bildungswärme und ***Hydratationswärme*** des $K_4Fe(CN)_6$ s. Tabelle S. B 473.

Thermischer Zerfall des festen Salzes.

Das kristallisierte Salz ist bei höheren Temperaturen nicht beständig, sondern verliert schon unterhalb von 100° das Kristallwasser(s. S. B 492). Erhitzt man das entwässerte Salz unter Luftabschluß vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen, dann findet ohne Gasentwicklung Zerfall in Kaliumcyanid und Williamsons Salz statt[337]), entsprechend der Gleichung

$$2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow FeK_2[Fe(CN)_6] + 6KCN$$

Erhitzt man weiter bis zur Rotglut, dann tritt unter Entwicklung von Stickstoff vollständige Abspaltung des KCN und Zerfall des $Fe(CN)_2$ ein. Bei der Zersetzung des Kaliumferrocyanids nahmen Berzelius[24]) und Rammelsberg[82]) die Bildung von Kohleeisen (FeC_2) und N_2 an, während nach Terreil[247]) (nach Auslaugung des KCN) die zurückbleibende Masse aus Fe, Fe_3O_4 und C besteht. Hackspill und Pinck[1357]) fanden, daß das entweichende Gas (neben N_2) bei ~ 300° 98% $(CN)_2$, bei 450° 45% $(CN)_2$ enthält, während bei 550° fast reiner Stickstoff entsteht; von 700° wirkt Fe auf KCN ein unter Bildung von K-Metall. Näheres s. auch im allgemeinen Teil S. B 475. Da die thermische Zersetzung des Salzes in früherer Zeit zur technischen Darstellung von Kaliumcyanid gedient hat, sind die Wirkungen von Zusätzen, welche den Verlust von Cyan beim thermischen Zerfall vermeiden sollen, vielfach untersucht worden. So erhält man nach Liebig[58]) und Rodgers[36]) beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat sämtliches Cyan in Form von Kaliumcyanid und -cyanat, und beim Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit metallischem Natrium erhält man das gesamte Cyan als Cyanid (Erlenmeyer[253])). Dies Verfahren hat später große Bedeutung erlangt; Näheres s. im technischen Teil S. B 644.

In Gegenwart leicht reduzierbarer Metalloxyde wie PbO und FeO erfolgt der thermische Zerfall entsprechend der Gleichung

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 4K_2CO_3 + 5Pb_3O_4 = 24KOCN + 4Fe + 4CO_2 + 15Pb;$$

durch Schmelzen mit Schwefel erhält man bei niederer Temperatur Kaliumrhodanid und Ferrorhodanid, bei höherer Temperatur dagegen Schwefeleisen, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff, sowie Mellonkalium.

Verhalten gegen verschiedene Substanzen und Reaktionen der Lösung: s. Allgemeiner Teil S. B 477 und „Analyse" S. B 619.

Physiologisches Verhalten: Kaliumferrocyanid ist nicht giftig. Selbst bei Gegenwart erheblicher Mengen Salzsäure soll es nicht schädlich sein, vermutlich weil unter diesen Bedingungen die Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure gering ist. Dagegen enthält eine auf etwa 80° angewärmte saure Lösung oder eine dem direkten Sonnenlicht ausgesetzte Lösung toxisch wirkende Blausäure (Ganassini[641])). Nach Autenrieth soll allerdings Magensäure bei 27—40° bereits zersetzend wirken[438]).

Auf Pflanzen wirken Lösungen, welche mehr als 0,1—0,58 g/l Salz enthalten, schädlich (Haselhoff[862])). In geringeren Konzentrationen sind dagegen günstige Wirkungen auf das Pflanzenwachstum erzielt worden (Suzuki[600])). $K_4Fe(CN)_6$ dient ferner als Saatbeize zur Schädlingsbekämpfung, entweder für sich (Raybaud[261])) oder im Gemisch mit alkalilöslichen organischen Quecksilberverbindungen (Agfa[979])).

Über die *technische und analytische Verwendung* von $K_4Fe(CN)_6$ vgl. S. B 619 und S. B 643.

Ammoniumferrocyanid, $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot aq.$

Eine wäßrige Lösung dieses Salzes ist zum ersten Male von Meyer[2]) im Jahre 1764 erhalten und „flüchtige Blutlauge" genannt worden. In fester Form wurde es zuerst von Berzelius[24]) dargestellt.

Die ***Darstellung*** einer Lösung des Salzes erfolgt:

1. durch Umsetzung des Bleisalzes mit Ammoniak (Berzelius[24])) oder Ammoniumcarbonat (Bunsen[38]), Bette[45]));

2. durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak (Etard, Bémont[337]), Briggs[761]), Strömholm[817]), Mittasch und Kuss[1205])).

Dagegen führt die ursprünglich von Meyer angewandte Methode der Einwirkung von Ammoniak auf Berlinerblau mitunter zu Komplikationen (Bildung von Doppelsalzen) und ist daher zur Darstellung des Salzes nicht geeignet[24, 30, 38]).

$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ kristallisiert nach Bunsen[38]) aus der Lösung. Durch Eindunsten der Lösung im Vakuum (Briggs[761])) oder durch Fällen mit Alkohol wurde ebenfalls das 3-Hydrat von Cumming und Good[1125]) erhalten.

Allerdings entsprechen die Analysen Cumming und Goods dem 3½-Hydrat. Auch das käufliche Salz ist das 3-Hydrat. Dagegen haben Mittasch und Kuss durch Fällen der Salzlösung mit Alkohol und Waschen mit Äther das wasserfreie Salz $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ erhalten.

Eigenschaften: Grünlichgelbe quadratische Tafeln, mit dem Kaliumsalz isomorph, nach [010] spaltbar (Bunsen[38])).

Briggs[761]) glaubte 2 Isomere gefunden zu haben, vgl. S. B 469. Hydrat und Anhydrid sind leicht löslich in Wasser.

Bildungswärme aus Säure und Basis s. Tabelle S. B 473.

Lösungswärme des 3-Hydrats s. Tabelle S. B 473.

Thermischer Zerfall. Beim Erhitzen des wasserfreien Salzes unter Luftabschluß entweicht bei 110° und im Vakuum Ammoniumcyanid vollständig[1203, 1205]). Oberhalb 430° tritt Zerfall des zurückgebliebenen $Fe(CN)_2$ ein. Näheres s. S. B 475.

Bezüglich der älteren Ansichten über den thermischen Zerfall, die sich z. T. deshalb widersprechen, weil die Art der Zersetzung von der Zersetzungstemperatur abhängt, sei auf die Zusammenstellung bei Mittasch, Kuss und Emert[1203]) verwiesen.

Die *wäßrige Lösung* des Salzes ist ziemlich unbeständig und kann nicht ohne Zersetzung eingedampft werden. Beim Erwärmen bildet sich neben anderen Produkten Ammoniumcyanid[340]). Beim Kochen in Gegenwart von Luft entsteht eine dunkelgrüne Fällung, über deren Zusammensetzung Näheres im Original zu finden ist[827]).

Über Doppelsalze mit NH_4Cl, $Hg(CN)_2$ vgl. S. B 523.

Rubidiumferrocyanid, $Rb_4[Fe(CN)_6] \cdot aq.$

Als erster stellte Piccard[153]) das Salz her, indem er kaliumfreies Ferrocyaneisen mit Rubidiumhydroxyd kochte und aus der Lösung durch Alkohol das feste Salz fällte. Eine Lösung des Salzes erhält man ferner durch Neutralisieren der Säure mit Rubidiumhydroxyd (Wyrouboff[197]), J. Meyer[961])) oder durch doppelte Umsetzung des Silbersalzes mit Rubidiumchlorid (J. Meyer[961])), während beim Verdunsten einer Mischung von Kaliumferrocyanid und Rubidiumsalzlösung bei 25° sich zunächst $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $K_3Rb[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ und erst zuletzt $Rb_4[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ abscheiden[197]).

Aus der heißen Lösung des Salzes[153]), aber auch bei 25°[197]) kristallisiert das

2-Hydrat in glänzenden hellgelben tafelförmigen triklinen Kristallen, welche isomorph mit dem Thalliumsalz sind (Wyrouboff[197])). Kristallmessungen von Piccard[153]) und Wyrouboff[197]) (s. Groth, Chem. Krist. I, 324): $a:b:c = 1{,}8060:1:1{,}0585$; $\alpha = 96°37{,}5'$, $\beta = 108°51'$, $\gamma = 87°33'$.

Dichte: d = 2,345 (Wyrouboff[197])). *Löslichkeit:* Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das 2-Hydrat unter starker Abkühlung in weniger als 1 Teil Wasser[197]).

3-Hydrat erhielt Meyer[961]) „beim Eindampfen der Lösung". Da das Kaliumsalz mit $3H_2O$ kristallisiert, ist die Existenz eines entsprechenden Rubidiumsalzes wahrscheinlich. Leider fehlen Kristallmessungen.

6-Hydrat wurde von Piccard[153]) durch freiwilliges Verdunsten der kalten Lösung in gelblichen, sehr schnell verwitternden Kristallen erhalten.

Caesiumferrocyanid, $Cs_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Zur Darstellung einer Lösung neutralisiert man nach Briggs[761]) die Säure mit Caesiumhydroxyd oder setzt nach J. Meyer[961]) das Silbersalz mit Caesiumchlorid um. Das 3-Hydrat kristallisiert aus der wäßrigen Lösung in schwachgelben Kristallen (Meyer[961])). Das Caesiumsalz verhält sich, ebenso wie das Rubidiumsalz, chemisch wie das Kaliumsalz. Nur die mit der Größe des Kations zusammenhängenden Eigenschaften sind verschieden, was sich (s. S. B 516) in der abgestuften Neigung dieser Alkalisalze zur Bildung von Doppelsalzen mit Schwermetallferrocyaniden äußert; Alkalisalze mit großem Kation zeigen diese Eigenschaft in besonderem Maße (Treadwell und Chervet[970, 1005])).

Cupro- und Cupriferrocyanid werden zusammen mit den aus Cupro- und Cuprisalzen und Ferricyaniden zu erhaltenden Produkten behandelt, s. S. B 578.

Silberferrocyanid, $Ag_4[Fe(CN)]_6 \cdot H_2O$.

Erste Angaben über das Salz stammen u. a. von Brown[1c]), Proust[9]), Ittner[10]), Gay Lussac[30]), Berzelius[24, 26]), Glassford und Napier[66]). Zur

Darstellung versetzt man eine Ferrocyanidlösung (meist Kaliumferrocyanid) mit einem Überschuß von Silbernitrat (Wyrouboff[251])); ebenso bildet es sich durch Umsetzung von Kaliumferrocyanid mit Kaliumsilbercyanid (Ittner) oder durch Einwirkung von Kaliumferricyanid auf metallisches Silber in der Kälte (Eder[254]), Smith[806])).

$Ag_4Fe(CN)_6$ scheidet sich als 1-Hydrat in Form eines weißen Niederschlages ab, welcher leicht an der Luft, beim Auswaschen und Trocknen infolge geringer Zersetzung[9, 24, 145, 251]) bläulich wird. Starke Belichtung schwärzt (Eibner, Gerstacker[804])).

$Ag_4Fe(CN)_6$ ist etwas stärker in Wasser löslich als AgBr[1282]).

Löslichkeit in Säuren und Salzlösungen s. unten.

Chemische Eigenschaften. Beim Erhitzen unter Luftabschluß entsteht nach Berzelius[24]) zunächst Cyan und, wenn das Ferrocyanid $Fe(CN)_2$ sich zu zersetzen beginnt, auch Stickstoff; es bleibt eine Mischung von metallischem Silber und den Zersetzungsprodukten des Ferrocyanids zurück. Näheres s. im allgemeinen Teil S. B 475.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Silberferrocyanid unter geringer Zersetzung und Hinterlassung eines gelben Niederschlages. Aus der gegen Licht beständigen Lösung scheiden sich an der Luft Kristalle von Silbersulfat ab (Berzelius[24])). Von Salpetersäure wird Silberferrocyanid rasch zum Ferricyanid oxydiert[66]).

Das Verhalten von $Ag_4Fe(CN)_6$ gegen die gebräuchlichsten Reagentien ist von Wichtigkeit, weil die Verbindung in der qualitativen Analyse bei der Abscheidung von Anionen durch $Ag^{\cdot}$ auftritt. Zum Unterschied von AgCl, AgBr, AgCN löst sich $Ag_4Fe(CN)_6$ in NH_3 nicht (vgl. Ammine S. B 524). Dies gilt jedoch nur im beschränkten Umfang, denn bei längerer Einwirkung oder Kochen mit NH_3 tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von NH_4CN, Ag(CN) und FeO (Weith[208])) oder NH_4CN, AgCN, Ag und Fe_2O_3 (Bloxam[313])) ein. Mit KOH bildet sich in der Kälte ein brauner Niederschlag von $Ag + Ag_3Fe(CN)_6 + Ag_4Fe(CN)_6$, der beim Kochen völlig unter Abscheidung von Eisenoxyden zerlegt wird (Bloxam[313]), Weith[208])). Diese Bildung von $Ag_3Fe(CN)_6$ findet ihre Erklärung in der Reaktion $Ag_2O + 2\,Ag_4Fe(CN)_6 = Ag_3Fe(CN)_6 + 6\,AgCN + Ag + FeO$ (Bloxam[313])).

Von HgO, das nach Rose[152]) die komplexen Eisencyanide zerlegt, soll $Ag_4Fe(CN)_6$ nach Weith[208]) nicht völlig zersetzt werden.

$Ag_4Fe(CN)_6$ wird nach Valenta[868]) durch KBr unter Abscheidung von AgBr zersetzt, nicht aber durch KCl, was mit der oben angegebenen Löslichkeit übereinstimmt. Vgl. hierzu Beutel, Kutzlnigg[1282]). Alle diese Angaben über die Umsetzungen von $Ag_4Fe(CN)_6$ sind nur in beschränktem Maße gültig, da es sich überall um Gleichgewichte handelt, die nicht nur durch den Übergang $[Fe(CN)_6]'''' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''$, sondern auch durch das Auftreten des $[Ag(CN)_2]'$-Ions höchst verwickelt sind.

Silberferrocyanid ist löslich in Kaliumcyanidlösung[120]), in heißer konz. HCl[1282]), in $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen[806, 1282]), außerordentlich leicht löslich in Natriumthiosulfatlösung (Diehl[145])). Über die Reaktion mit C_2H_5J und $(CH_3)_2SO_4$ s. S. B 485.

Goldferrocyanid. Goldsalze geben mit Kaliumferrocyanid keinen Niederschlag (Proust[9]), Wyrouboff[251]), Meldrum[510])). Über die Zersetzung von Ferrocyaniden durch Goldsalze s. S. B 479.

Berylliumferrocyanid. Durch Umsetzen von Berylliumsulfat mit Kaliumferrocyanid wurde von Toczynsky[219]) eine hellgrüne Masse erhalten. Es ist jedoch zweifelhaft, ob dieses Produkt der einfachen Zusammensetzung entspricht. Vielmehr wurde von Atterberg[230]) ein basisches Salz der Zusammensetzung $Be_2[Fe(CN)_6] \cdot 4Be(OH)_2 \cdot 7H_2O$ beschrieben. In salzsaurer Lösung wird kein Niederschlag erhalten (Browning, Porter[895])).

Magnesiumferrocyanid, $Mg_2[Fe(CN)_6] \cdot aq$.

Erste Angaben über das Salz stammen von v. Ittner[10]), Berzelius[26]) Bette[44, 45]). Zur *Darstellung* einer Lösung behandelt man Berlinerblau mit Magnesiumhydroxyd (Berzelius[26]), Fichter, Suter[985])) oder neutralisiert die Säure mit Magnesiumcarbonat (Bette[45])). Aus dieser Lösung kristallisieren Hydrate, deren Wassergehalt verschieden angegeben wird. Nach Fichter und Suter[985]) schwankt der Wassergehalt zwischen 4 und 12 Molen. Vermutlich existieren mehrere Hydrate, deren Temperaturgrenzen nahe beieinander und nicht weit von der Raumtemperatur entfernt liegen; sie verlieren im Vakuumexsiccator ihr Wasser vollständig[985]).

10-Hydrat hat Bette[44]) durch freiwillige Verdunstung der Lösung in gelben Nadeln erhalten.

12-Hydrat stellten Cumming und Good[1125]) durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol dar.

Löslichkeit: Das 10-Hydrat löst sich in 3 Teilen kalten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur.

Lösungen. Für *Dichte* (d) und *osmotischen Druck* (p) geben Berkeley und Hartley[871a]) folgende Zahlen:

$gMg_2Fe(CN)_6$/100 g Lsg.	d^{0^0}	p Atm. (gef.)	p Atm. (nach Boyle ber.)
5,75	1,0513	6.20	5,20
7,78	1,0687	8,70	7,16

Die auffällig geringe Abweichung zwischen dem für undissoziiertes Salz berechneten p-Wert von dem gefundenen wird durch Assoziation gedeutet.

Die Äquivalentleitfähigkeit λ bei 25° bestimmte Walden[356]):

V =	32	64	128	256	512	1024	l/Äq.
λ =	96,4	106,9	116,3	117,3	139,9	154,2	$Ohm^{-1} cm^2$.

Thermische Zersetzung des festen Salzes. Nach Eidmann[522]) entsteht beim Glühen $Mg(CN)_2$, FeC_2 und N_2. Fichter und Suter[985]) stellten dagegen fest, daß sich je nach der Temperatur 2 Reaktionen abspielen; als Nebenreaktion (bis ~6%) findet zwischen 200 und 400° die Zersetzung nach $Mg_2[Fe(CN)_6] \xrightarrow{300^0} 2Mg(CN)_2 + FeC_2 + N_2$ statt. Von 400° an erfolgt in rascher Steigerung die Hauptreaktion nach $3Mg_2[Fe(CN)_6] \rightarrow 2Mg_3N_2 + 3FeC_2 + 7N_2 + 15C$, die für Mg_3N_2 bei 800° quantitativ ist. S. hierzu auch im allgemeinen Teil S. B 475.

Calciumferrocyanid, $Ca_2[Fe(CN)_6] \cdot 12(11)H_2O$.

Erste Angaben über das Calciumsalz stammen von Berzelius[24]), Bunsen[38]), Bette[45]), Rammelsberg[82]), Wyrouboff[197]), Joannis[306]).

Die ***Darstellung*** einer Lösung geschieht:

1. durch Behandeln von Berlinerblau mit Kalkmilch (Berzelius[24]), Bette[45]), Wyrouboff[197]), Schwarzkopf[757]);

2. durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat (Noyes und Johnston[716])).

3. Aus dem Dimethylaniliniumsalz (Walker[463, 482])) oder dem Pyridiniumsalz (Schwarzkopf[757])) durch Umsetzen mit Calciumhydroxyd. Hierbei entsteht ein alkalifreies Salz, während bei der Umsetzung von $K_4Fe(CN)_6$ mit $Ca(OH)_2$ dies nicht der Fall ist (vgl. Ca-Doppelsalze).

4. Eine $Ca_2(Fe(CN)_6)$-Lösung entsteht nach Feld[569, 599]) beim Einleiten HCN-haltiger Gase in eine (aus $FeSO_4 + Ca(OH)_2$) hergestellte Suspension von $Fe(OH)_2 + Ca(OH)_2$ unter Ausschluß von Luft nach $FeO + 2Ca(OH)_2 + 6HCN \rightarrow Ca_2(Fe(CN)_6) + 5H_2O$. Über die technische Verwertung des Verfahrens und andere technische Darstellungsmethoden s. S. B 638ff.

Eigenschaften der Hydrate.

Nach älteren Angaben enthält das bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisierende Salz 12 Mole Wasser (Berzelius[23]), Joannis[306]), Wyrouboff[197]), Colman[740]), nach neueren dagegen 11 Mole (Berkeley, Hartley, Burton[712]), Schwarzkopf[757]), Cumming, Good[1034]), Farrow[1119, 1196])). Da die Herstellungsbedingungen dieselben waren, so haben wahrscheinlich sämtliche Forscher das gleiche Hydrat in Händen gehabt. Wie schon Wyrouboff[197]) angibt, verwitterte das Salz ziemlich leicht bei 25—30°. Außerdem können analytische Ungenauigkeiten in den älteren Arbeiten der Grund für die verschiedenen Angaben sein. Um Willkür zu vermeiden, sollen beide Hydrate einzeln angeführt werden.

12-Hydrat kristallisiert nach Wyrouboff[197]) aus der konzentrierten wäßrigen Lösung im Vakuum. Die Kristalle verwittern leicht bei 25—30°, bei 100° werden 11½ Mole H_2O abgegeben, der Rest bei beginnender Zersetzung (Berzelius[23])). *Kristallmessungen* sind bereits von Wyrouboff[197]) ausgeführt worden. Besonders eingehende kristallographische und optische Messungen führte Dufet[550]) aus. Triklin-pinakoidal; Achsenverhältnis nach Dufet $a:b:c = 1{,}0543:1:0{,}841$, $\alpha = 91^\circ 9\frac{1}{2}'$, $\beta = 89^\circ 56\frac{3}{4}'$, $\gamma = 107^\circ 24'$. Spaltbarkeit nach {100} vollkommen. *Doppelbrechung* positiv. *Brechungsvermögen* bei 20° nach Dufet[550]).

	α	β	γ	2 V(ber)
für Li-linie	1,5646	1,5764	1,5902	86° 12′
„ Na- „	1,5700	1,5818	1,5961	85° 12′
„ Tl- „	1,5753	1,5871	1,6017	84° 38′

Dichte: 1,6798 (Wyrouboff[197])). *Lösungswärme:* —4,6 kcal (Joannis[305, 498])); vgl. Tabelle S. B 473.

11-Hydrat: Scheidet sich aus der konzentrierten Lösung beim Eindampfen im Luftstrom nach einigen Tagen bei 20—25° aus (Berkeley, Hartley und Burton[712]), Cumming[1034]), Farrow[1119, 1196]), Schwarzkopf[757])). Begründet wird dieser Wassergehalt einmal durch besonders sorgfältige Analysen[712, 757]), ferner durch Untersuchung des Systems Ca-Salz-Na-Salz-Wasser (Farrow[1196])), s. unten S. B 519). Durch Methylalkohol wird es als hellgelbes Pulver aus der konzentrierten wäßrigen Lösung gefällt (Noyes und Johnston[716])).

Dies Hydrat verhält sich vollkommen wie das 12-Hydrat. Es gibt bei 100° fast alles Wasser ab, den letzten Rest unter Zersetzung und Abspaltung von HCN (Cumming und Good[1034])).

Magnetismus: $Ca_2Fe(CN)_6$ ist diamagnetisch; die magnetische Suszeptibilität eines Präparates mit 10,5 Mol Wasser ist $-0{,}465 \times 10^{-6}$ (Welo[1235]).

Löslichkeit. Das Salz löst sich sehr leicht im Wasser. Außer einer älteren Angabe von Wyrouboff[197]) sind Löslichkeit und die Dichten der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen von Farrow[1119, 1196]) ermittelt worden, der folgende Zahlen fand.

Tab. 14. Löslichkeit und Dichte gesättigter Lösungen nach Farrow[1119, 1196]).

t =	10,1	24,9	34,9	49,8	59,7	64,7	79,6 und 90°
% Anhydrid	30,45	36,44	39,22	42,04	44,20	44,44	44,37
d^{t^0}/t_9	1,198	1,3563	1,3662	1,3970	—	1,4074	—

Bei 59,7° liegt ein Umwandlungspunkt in ein niederes Hydrat, dessen Löslichkeit praktisch unabhängig von der Temperatur ist[1196]). Über das System Ca-Salz-Na-Salz-Wasser s. S. B 519.

Eigenschaften der wäßrigen Lösungen.

Die *Dichten* wäßriger Lösung bei 0° sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Dichten bei 0°	nach Berkeley u. a.[713, 871a])					nach Berkeley u. a.[712])		
$gCa_2Fe(CN)_6$/100 g Lösg. =	2,57	6,61	10,88	14,98	17,91	23,72	28,41	33,29
d 0° =	1,0174	1,0572	1,0959	1,1344	1,1629	1,2215	1,2695	1,3217

Die Dichten gesättigter Lösung findet man in der obigen Tabelle 14 von Farrow.

Kompressibilität wässriger Lösungen bei 0° bestimmten ebenfalls Berkeley, Hartley und Burton[712]).

$gCa_2Fe(CN)_6/100\ g\ H_2O$ =	31,09	34,83	39,28	44,21	49,95
Kompr. Koeffiz/Atm × 10^5 =	2,97	2,80	2,62	2,47	2,27

Den osmotischen Druck haben Berkeley u. Hartley und Stephenson[713]) und B., H. u. Burton[694, 712]) bei 0° gemessen.

$gCa_2Fe(CN)_6/100\ g\ H_2O$	7,072	12,213	17,610	21,813	31,388	39,503	42,889	47,219	50,048
p exp.	5,34	9,20	14,65	20,33	41,22	70,84	87,09	112,84	131,21
p ber (nach dem Boyleschen Gesetz	5,39	9,21	13,11	16,08					
	713)					694, 712)			

Über den Zusammenhang zwischen osmotischen Druck, Leitfähigkeit und Konstitution s. unten.

Gefrierpunkte (Δt) sind von Noyes u. Johnston[695, 716]) gemessen worden:

Milliäquiv./100 g H_2O =	50	100	200	400
Δt =	0,035	0,065	0,121	0,215
Molare Depression =	2,8	2,6	2,42	2,15

Elektrische Leitfähigkeit. Es liegen folgende Angaben für das Äquivalentleitvermögen (λ) vor:

Tab. 15. Äquivalentleitvermögen von $Ca_2[Fe(CN)_6[$.

λ nach Berkeley, Hartley und Stephenson[713]) bei 0° in $Ohm^{-1}\ cm^2$ (interpoliert).

V =	0,5	1	2	5	10	20	100	256	512	1024	2048
λ =	16,5	18	19	19,5	20,5	23,3	31,9	38,6	45,3	52,6	60,0

λ nach Noyes und Johnston[716]) bei t⁰ C in Ohm^{-1} cm^2 (Konz. bei t⁰).

V =	2,5	5	10	20	80	500	∞ l/Äq.
λ_{0^0}	20,2	20,6	21,9	24,1	31,2	47,1	88
λ_{18^0}	32,2	32,9	35,1	38,5	49,9	75,5	146
λ_{25^0}	37,1	37,8	40,2	44,4	57,4	86,2	171
λ_{50^0}	54	55	58,4	64,6	—	130	271
λ_{75^0}	67,5	68,7	73,7	81,9	—	—	386
λ_{100^0}	76,2	77,5	84,3	—	—	—	512

Beziehung zwischen osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit: Der gemessene osmotische Druck ist ungefähr so groß, wie sich für nicht dissoziiertes $Ca_2Fe(CN)_6$ berechnet[712, 713]); da die Leitfähigkeit aber erheblich ist, so nehmen Berkeley, Hartley und Stephenson[713]) Assoziation zu Doppelmolekeln und deren Dissoziation in 6 Ionen an, wodurch die Versuchsdaten in Übereinstimmung gebracht werden können.

Auch der aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete Faktor i stimmt mit dem aus Gefrierpunktsmessungen erhaltenen nur z. T. überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht (Noyes u. Johnston[695, 716])).

Milliäqu./ 1000 g H_2O	i aus Gefrierp.-messungen	i aus Leitf.-messungen	Milliäqu./ 1000 g H_2O	i aus Gefrierp.-messungen	i aus Leitf.-messungen
50	1,51	1,55	200	1,3	1,47
100	1,4	1,5	400	1,16	1,46

Über Leitfähigkeitsänderungen in starken elektrischen und hochfrequenten Feldern s. S. B 474.

Chemische Eigenschaften. *Bildungswärme* s. Tabelle S. B 473.

Thermischer Zerfall. Das Salz zerfällt beim Erhitzen unter Luftabschluß unter Entwicklung von N_2 und Bildung von $Ca(CN)_2$ und Kohlenstoffeisen[24, 82]). Nach Pincass[993]) soll das Salz bei 500⁰ unter Luftabschluß, Calciumcyanamid geben, entsprechend der Gleichung $Ca_2[Fe(CN)_6] \rightarrow 2CaCN_2 + Fe + N_2 + 4C$, während ein Gemisch von Kaliumferrocyanid und Calciumoxyd nur Calciumcyanid gibt; vgl. hierzu[1343]) sowie Allgemeinen Teil, S. B 475 und $Ba_2[Fe(CN)_6]$.

Die chemischen Eigenschaften der Lösungen des Salzes sind die gleichen wie die der übrigen löslichen Ferrocyanide. Näheres s. im Allgemeinen Teil, S. B 477.

Strontiumferrocyanid, $Sr_2[Fe(CN)_6] \cdot aq$.

Das Strontiumsalz ist erstmalig von Bette[44]) erhalten worden.

Die ***Darstellung*** einer wäßrigen Lösung erfolgt:

1. durch Neutralisieren der Säure mit Strontiumhydroxyd oder Strontiumcarbonat (Bette[44]), Wyrouboff[197])),
2. durch Behandeln von alkalifreiem (Wyrouboff[197])) Berlinerblau mit Strontiumhydroxyd (Schulz[120])).

14-(15-)Hydrat. Aus der wäßrigen Lösung erhielt Bette ein Hydrat mit $15 H_2O$ durch Eindampfen bis zur Kristallisation und mehrmaliges Umkristallisieren. Wyrouboff erhielt das gleiche Salz zwischen 8 und 10⁰. Den gleichen Wassergehalt hatte auch Berzelius[23, 24]) gefunden, während Berkeley, Hartley und Stephenson[713]) auf Grund zahlreicher genauer Analysen für das im Luftstrom getrocknete Salz 14 Mole Wasser feststellten.

Kristallform, Entwässerung: Blaßgelbe Säulen[44]), monoklin-prismatische, pseudo-hexagonale Tafeln mit $a:b:c = 1{,}061:1:1{,}645$; $\gamma = 58^0 24'$ (Wyrouboff[197, 211])). Die Kristalle sind nach {010} vollkommen spaltbar.

Es verliert bei 15—20° an der Luft 7½ Mole Wasser (Bette), bzw. 8 Mole (Berzelius) und gibt auf dem Wasserbad alles Wasser bis auf 1 Mol ab, das erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung fortgeht (Bette[44]).

Das Hydrat löst sich in 2 Teilen kalten Wassers (Bette[44]).

8-Hydrat kristallisiert nach Wyrouboff[197]) aus der wäßrigen Lösung in Gegenwart von Lithiumferrocyanid beim Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum.

Triklin-pinakoidal[197]); Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6732:1:0{,}2506$; $\alpha = 84^\circ 42'$, $\beta = 88^\circ 21'$, $\gamma = 63^\circ 38'$. Spaltbar nach {010} und {110}. *Dichte* = 2,0087[197]).

Physikalische Eigenschaften der wäßrigen Lösungen von $Sr_2Fe(CN)_6$. Berkeley, Hartley und Stephenson[713]) haben die Dichte, den osmotischen Druck und die elektrische Leitfähigkeit bei 0° gemessen.

Dichte:					
g $Sr_2Fe(CN)_6$/100 g Lsg. =	5,82	11,51	15,23	19,35	v. Autor umgerechnet
$d^{0^\circ}/_{0^\circ}$ =	1,05291	1,10892	1,14890	1,19253	

Osmotischer Druck p in Atm. bei 0°:				
g-Mol/l	0,1594	0,3320	0,4542	0,6000
$p_{exp.}$	3,40	6,18	8,59	12,04
$p_{ber.}$ nach d. Boyleschen Gesetz	3,57	7,44	10,18	13,45

Äquivalentleitvermögen λ bei t = 0° in $Ohm^{-1}cm^2$ (interpoliert)

V =	1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000	2000
λ_{0° =	17,2	18,4	20,0	21.6	24,1	28,0	31,9	36,8	44,9	52,5	60,3

Beim Strontiumsalz ist die Anomalie des osmotischen Druckes noch größer als beim Calciumsalz. Die experimentell gefundenen Druck-Werte sind kleiner, als die für nicht dissoziierendes Salz berechneten. Das stimmt jedoch nicht mit der elektrischen Leitfähigkeit überein. Übereinstimmung erhält man vielmehr nur unter der Annahme, daß sich Doppelmolekeln bilden, die in 6 Ionen dissoziieren (vgl. $Ca_2Fe(CN)_6$).

Bariumferrocyanid, $Ba_2[Fe(CN)_6] \cdot aq$.

Ältere Angaben stammen von Porrett[13, 15]), Berzelius[24]), Bunsen[38]), Bette[44]).

Zur ***Darstellung*** einer Lösung behandelt man entweder (alkalifreies, Wyrouboff[197])) Berlinerblau mit Baryt (Berzelius[23])) oder man neutralisiert die Säure mit Baryt (Porrett[13, 15]), Wyrouboff[197]), Noyes, Johnston[716])). Bei der Umsetzung von $K_4Fe(CN)_6$ mit Bariumsalzen bilden sich kalihaltige Produkte; Wyrouboff[197]) wendete deswegen einen großen Überschuß des Bariumsalzes an; Walker[463, 482]) umgeht diese Schwierigkeit, indem er aus dem K-Salz das Dimethylaniliniumsalz herstellte und dies mit $Ba(OH)_2$ umsetzte, wobei $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5$ aus der Lösung mit Äther ausgeschüttelt wurde. Aus $Na_4Fe(CN)_6$ und $BaCl_2$ ist nach Ewan u. Napier[827]) ohne weiteres $Ba_2Fe(CN)_6$ zu erhalten. Schuler[270]) bereitete die Lösung durch Einleiten von HCN in eine Suspension von $BaCO_3$ in $FeSO_4$-Lösung (vgl. S. B 639).

6-Hydrat scheidet sich aus der wäßrigen Lösung bei 30—40° in kleinen gelben vierseitigen rechtwinkligen monoklinen Prismen ab (Bunsen[38])). Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}002:1:0{,}954$; $\beta = 72^\circ 48'$ (Wyrouboff[197])). Nach {010} vollkommen spaltbar; Doppelbrechung positiv. Der Wassergehalt ist durch Untersuchungen

von Cumming[1125]) bestätigt worden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft beständig (Berzelius[23])), während es von 40° an zu verwittern beginnt. Von 6 Molen Wasser entweichen beim Erhitzen auf 80° $5^1/_2$ Mole[827]), nach Noyes u. Johnston[716]) bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 85° 5 Mole. Der letzte Rest wird auch bei 160° noch nicht vollständig abgegeben (Ewan, Napier[827])). Das weitgehend entwässerte Salz bildet ein weißes Pulver.

Dichte des 6-Hydrats, d = 2,666 (Wyrouboff[197]).

Löslichkeit. Das Salz ist in Wasser bedeutend weniger löslich als das Calciumsalz; bei 15° löst sich 1 g Salz in 1000 g, bei 75° in 100 g Wasser (Wyrouboff[197])).

Lösungswärme für das 6-Hydrat = —11,4 kcal bei 13,5° (Joannis[305])).

Bildungswärme aus Säure und Basis:

$$H_4[Fe(CN)_6]_{aq} + 2BaO_{aq} = Ba_2[Fe(CN)_6]_{aq} + 55{,}7\ \text{kcal}^{305,\ 498}).$$

Die *Äquivalentleitfähigkeit* λ wurde von Noyes u. Johnston[716]) gemessen.

Tab. 16. λ nach Noyes und Johnston (Konz. bei t° bestimmt).

	bei t° =	0°	18°	25°	50°	75°	100°	
V = 80	λ =	30,4	48,8	56,5	83,1	107	129,8	
V = 500	λ =	46,9	75	86,2	127,5	166,2	202,3	
V = ∞	λ =	91	150	176	277	393	521	$Ohm^{-1}\ cm^2$.

Über Leitfähigkeitsvergrößerung in starken elektrischen Feldern s. S. B 474.

Thermischer Zerfall. Beim Erhitzen auf Rotglut und unter Luftabschluß zerfällt es leicht in Bariumcyanid und Kohleeisen, während Stickstoff entweicht. (Berzelius[24])). Nach Ewan u. Napier[827]) beginnt die Zersetzung im Vakuum oder in N_2 bei 500°; neben C und Fe verbleibt $Ba(CN)_2$, das aber auch beträchtliche Mengen $BaCN_2$ (Cyanamid) enthält (vgl. $Ca_2Fe(CN)_6$ und S. B 476). Es löst sich wie das Kaliumsalz in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von saurem Sulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure (Berzelius[24])).

Zinkferrocyanid, $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$.

Die ersten Angaben über Zinkferrocyanid stammen von Schindler[11]), Rammelsberg[82]), Wyrouboff[251]).

Bei der ***Darstellung*** ist zu beachten, daß durch einfache Umsetzung von Zinksalzen mit Kaliumferrocyanid stets kaliumhaltige Verbindungen entstehen. (Näheres s. S. B 471, B 522.)

Die Darstellung der reinen alkalifreien Verbindung erfolgt:

1. durch Umsetzung der freien Säure mit Zinksalzen (Rammelsberg[82]), Wyrouboff[251])).

2. Durch Fällung von Zinksalzen mit Kaliumferrocyanid in ammoniakalischer Lösung (Moldenhauer[426]), Luckow[428]), Miller, Danziger[553])).

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Zinkferricyanid (Wyrouboff[251])); diese Angabe ist nur verständlich, wenn eine Reduktion von $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ stattfindet.

4) Durch Fällung von Zinksalzen mit Natrium- oder Lithiumferrocyanid (Treadwell u. Chervet[1005])).

Hydratbildung: In allen Fällen scheidet sich das Zinksalz als weißer amorpher in H_2O und NH_3 sehr wenig löslicher Niederschlag ab. Der Wassergehalt ist von den einzelnen Darstellern verschieden angegeben worden. Der Niederschlag enthält:

$3H_2O$ nach Schindler[11]);
$4H_2O$ nach Wyrouboff[251]), E. H. Miller[479]);
$5H_2O$ nach Cumming, Good[1125]);
$6H_2O$ nach Wyrouboff[251]) (Verfahren 3);
$6H_2O$ nach Löwenstein[718]) (im Gleichgewicht über 5% H_2SO_4);
$6H_2O$ nach Luckow[428]) (Verfahren 2);
$7H_2O$ nach Rammelsberg[82]) (lufttrocken).

Am eingehendsten hat sich Löwenstein mit dem Wassergehalt befaßt, nach dessen Ansicht die Verschiedenheit der Literaturabgaben darauf zurückzuführen ist, daß die einzelnen Forscher nicht die genaue Vorgeschichte des analysierten Salzes mitgeteilt haben. Nach Löwenstein gibt das über 5%iger Schwefelsäure ins Gleichgewicht gebrachte Salz über 97%iger Säure bei 25° das gesamte Wasser ab, wobei die Dampfspannung, wie Fig. B 144 zeigt, kontinuierlich abnimmt[718]). Nach Rammelsberg[82]) werden von 7 Molen Wasser bei 100° $3^1/_2$ Mole abgegeben.

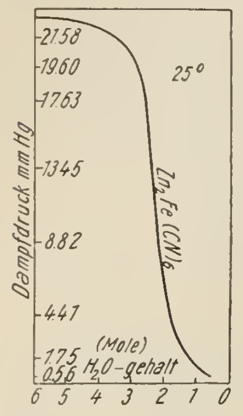


Fig. B 144. Dampfdruck von $Zn_2[Fe(CN_6]\cdot aq.$

Eigenschaften: *Dichte des wasserfreien Salzes*, $d^{25^0}/_{4^0}$ = 1,850 (Biltz[1202])).

Bildungswärme: $Fe + 2Zn + 3(CN)_2 = Zn_2[Fe(CN)_6]_{fest} + 181{,}8$ kcal[305]).

$H_4[Fe(CN)_6]_{aq} + 2ZnO_{(gefällt)} = Zn_2[Fe(CN)_6] + 45{,}0$ kcal[305, 498]).

Thermischer Zerfall. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz. Es entweicht neben Wasser etwas Blausäure und Cyan, und beim Glühen unter Luftabschluß bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher, an der Luft erhitzt, verglimmt und Zinkoxyd und Ferrioxyd hinterläßt (Rammelsberg[82])). (S. ferner S. B 476.)

Zinkferrocyanid wird vielfach in den analytischen Untersuchungen zur maßanalytischen Bestimmung von Zn¨ mit $[Fe(CN)_6]''''$ behandelt (s. S. B 624); es spielt auch eine gewisse Rolle als halbdurchlässige Wand (s. S. B 633). — Über die Konstitution s. Reihlen, Zimmermann[1155]) u. S. B 565.

Cadmiumferrocyanid, $Cd_2[Fe(CN)_6]\cdot xH_2O$.

Nach den Angaben von Luckow[428]) und Miller[554, 603]) entstehen aus $K_4Fe(CN)_6$ und Cd¨ unter verschiedenen Bedingungen kaliumhaltige Stoffe. Alkalifreie Fällungen erhält man, ähnlich wie beim Zinksalz, durch Umsetzung der freien Säure mit Cadmiumsalzen (s. S. B 471), durch Umsetzung des Kaliumferrocyanids mit Cadmiumsalzen in ammoniakalischer Lösung und schließlich nach potentiometrischen Untersuchungen von Treadwell und Chervet[1005]) durch Umsetzung von Cadmiumsalzen mit Natrium- oder Lithiumferrocyanid.

$[FeCd(CN)_6]Cd\cdot 11H_2O$ wird erhalten, wenn die Fällung aus Cd¨ und $Na_4Fe(CN)_6$ einige Stunden auf dem Wasserbad behandelt wird (Mol. Verh. Fe : Cd = 1 : 2,22). Weißer, mikrokristalliner Niederschlag (Reihlen u. Zimmermann[1305])).

Mercuroferrocyanid. Beim Zusammenbringen von Mercurosalzen mit Ferrocyaniden entsteht zwar ein weißer oder gelblicher gelatinöser Niederschlag (Wittstein[48]), Meldrum[510]), Luckow[428])), aber eine Verbindung, welche der Zu-

sammensetzung des einfachen Mercurosalzes entspricht, ist noch nicht isoliert worden (Fernekes[653]).

Mercuriferrocyanid. Mercurichlorid gibt mit Kaliumferrocyanid einen weißen oder gelblichen Niederschlag, welcher sich an der Luft und beim Erhitzen auch in der Lösung zersetzt (Berzelius[24]), Wittstein[48]), Meldrum[510]), Diehl[145]), Fernekes[653])) und Kalium enthält. Nach den Untersuchungen von Treadwell und Chervet[1005]) wird ein alkalifreies Salz wahrscheinlich nur bei Anwendung von Natrium- oder Lithiumferrocyanid erhalten werden. Der Niederschlag ist in überschüssiger $HgCl_2$-Lösung unter Bildung von $K_2Hg(CN)_4$ und $FeCl_2$ löslich (Schröder[749]), Meldrum[510])).

Aluminiumferrocyanid, $Al_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot aq$. Das kaliumfreie Aluminiumsalz bildet sich als bläulichweiße gelatinöse Masse, wenn warme Lösungen von Kaliumferrocyanid mit überschüssigem Aluminiumsalz — auch in saurer Lösung — gemischt werden (Tissier[123]), Wyrouboff[251])). Nach Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum ist es hornartig und enthält 17 Mole H_2O[251]). Es ist etwas in Wasser löslich und auch in konz. Salzsäure unter geringer Zersetzung. Bei höherer Temperatur wird das Wasser abgegeben, und es hinterbleibt die wasserfreie Verbindung. Aluminiumferrocyanid wird neuerdings technisch als Ausgangsstoff zur Herstellung eines Katalysators für Ammoniaksynthese verwendet (Uhde[1124]), Mittasch, Kuss[1205])); s. auch „Allgemeines" S. B 475 und $KAl[Fe(CN)_6]$ S. B 518.

Ferrocyanide der seltenen Erden.

Von den einfachen Ferrocyaniden sind beschrieben:

$\mathbf{Ce_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 30H_2O}$, das Wyrouboff[251]) als weißes Pulver aus der freien Säure erhielt, während es nach Treadwell und Chervet[1005]) sich auch alkalifrei aus $K_4Fe(CN)_6$ und $CeCl_3$ bilden soll; unlöslich in Säuren (Schwarzkopf[757])).

Yttriumferrocyanid, das Popp[167]) durch Behandeln von Berlinerblau mit Yttriumoxyd dargestellt hat.

Bei der Umsetzung von Alkaliferrocyaniden mit den Salzen der seltenen Erden entstehen nach allen älteren Angaben (im Gegensatz zu der obigen Feststellung von Treadwell und Chervet für Cer) wenig lösliche Doppelsalze $E^{III}R^{I}[Fe(CN)_6)] \cdot aq$; diese Fällung ist nach Rowland[451]), Crookes[453]), Jones[458]), Prandtl[1081, 1342]) zur Fraktionierung in der Yttriumgruppe, insbesondere zur Reindarstellung von Yttrium und Erbium sehr geeignet; vgl. hierzu dieses Handbuch, III, 1, 149 und 317.

Galliumferrocyanid. $Ga_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot aq$. — $Ga^{\cdots}$ wird in stark salzsaurer Lösung auch bei großer Verdünnung von $Fe(CN)_6''''$ gefällt; der Niederschlag ist in reinem Wasser, aber auch in heißer konz. Salzsäure ziemlich löslich. Die Reaktion ist zum Nachweis, zur Bestimmung und zur Trennung des Ga (z. B. von Al und Be) sehr geeignet (Lecoq de Boisbaudran[303a, 328]) und viele andere Arbeiten aus den Jahren 1883—1885; Nachprüfung der analytischen Methoden bei Browning und Porter[895, 964])). Kirschman und Ramsey[1223]) haben durch potentiometrische Titration die angegebene Zusammensetzung der Verbindung bestätigt.

Thallium(I)-ferrocyanid, $Tl_4[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$.

Erste Angaben machten Kestner (zitiert bei [197])), Kuhlmann[155, 161]), Crookes[157]). Das Salz kristallisiert beim Abkühlen eines warmen Lösungsgemisches von $Tl^{\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$ in gelben Körnern (Wyrouboff[197])) oder

Prismen (Fischer, Benzian[561]), die an der Luft trübe werden und bei 60° ihr Wasser abgeben (Lamy, Des Cloizeaux[195, 209]), Triklin[195, 197]), a : b : c = 1,8796 : 1 : 1,1024; $\alpha = 97°48'$, $\beta = 109°4'$, $\gamma = 85°44'$. Isomorph mit Rb-Salz; vollkommen spaltbar nach (100) (Groth, Chem. Krist. I, 324), Doppelbrechung sehr stark.

Dichte 4,715 (Wyrouboff[197]), 4,641 (Lamy, Des Cloizeaux[195, 209]).

Löslichkeit. Thalliumferrocyanid ist ziemlich schwer in Wasser löslich (Wyrouboff[197]). 100 g Lösung enthalten bei 18° 0,36 g, bei 100° 3,65 g wasserfreies Salz (Lamy, Des Cloizeaux[195]); die Werte sind vom Autor umgerechnet); stärker löslich in $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen[155]).

Beim Erhitzen unter Luftausschluß entsteht Tl und $(CN)_2$[561]).

Thallium(3)-ferrocyanid ist nicht bekannt.

Titanferrocyanid. Ein alkalifreies Titanferrocyanid ist von Wyrouboff[251]) aus Kaliumferrocyanidlösung und einem großen Überschuß von Titanoxychlorid als brauner Niederschlag erhalten worden. Es enthält vermutlich aber viel freie Titansäure. Über Reaktionen mit $Ti^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vgl. [353]).

Thoriumferrocyanid. $Th[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ scheidet sich als weißer, in Säuren löslicher Niederschlag ab, wenn eine Lösung von Thoriumchlorid mit Kaliumferrocyanid versetzt wird (Clève[236]). Die gleiche Zusammensetzung ist, abgesehen vom Wassergehalt, auch bei der potentiometrischen Titration in wäßriger Lösung bei 70° gefunden worden[1158]).

Zinn(2)-ferrocyanid (?). Von Diehl[145]) dargestellt, ist ein basisches Salz oder ein Gemisch; denn Wyrouboff[251]) ermittelte im Niederschlag das Verhältnis von Sn : Fe zu 5 : 1.

Zinn(4)-ferrocyanid (?), als weiße Fällung von Löwenthal[138]), Wyrouboff[251]) und Luckow[428]) aus $Fe(CN)_6''''$ und $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ erhalten. Das Produkt ist zwar alkalifrei, höchstwahrscheinlich aber basisch oder uneinheitlich, denn Wyrouboff stellte das Verhältnis von Sn^{IV} : Fe zu 2 : 1 fest.

Bleiferrocyanid, $Pb_2[Fe(CN)_6] \cdot 5^1/_2H_2O$. Bleiferrocyanid ist eines der wenigen Schwermetallferrocyanide, welches unter fast allen Bedingungen als einfaches Salz ausfällt (Berzelius[31]). Es wird als weißer Niederschlag erhalten, wenn Bleisalze mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid im Überschuß (Berzelius[23, 26]), Wyrouboff[251]), Ferrocyanwasserstoffsäure (Wyrouboff[251]), Lithiumferrocyanid oder Natriumferrocyanid (Treadwell und Chervet[1005]) versetzt werden. Nur mit Caesiumferrocyanid bildet sich Caesiumbleiferrocyanid[1005]), s. ferner S. B 517); Miller und Fisher[542]) fanden allerdings auch bei Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$ unter sehr verschiedenen Bedingungen einen wechselnden K-Gehalt bis etwa 2%.

Der weiße Niederschlag enthält Wasser, verwittert jedoch leicht, und bei 100° wird das gesamte Wasser abgegeben (Wyrouboff[251]). Aus diesem Grunde ist die Zusammensetzung für das entwässerte Salz (Rammelsberg[82]), Berzelius[26]) ermittelt worden. Berzelius und Wyrouboff nahmen für das frisch gefällte Salz 3 Mole Wasser an; nach Cumming und Good[1125]) sind $5^1/_2$ Mole Wasser gebunden. Das Salz ist vollkommen unlöslich in Wasser, Ammoniak und Säuren (Wyrouboff[251]), leicht löslich in Natriumthiosulfatlösung (Diehl[145]).

Der thermische Zerfall wurde eingehend bereits von Berzelius[24, 26]) und Rammelsberg[82]) untersucht; er verläuft in der S. B 475 beschriebenen Weise. Nach Rammelsberg[82]) entweichen auf 1 Mol Salz 2 C und 3 N in Form von Cyan und Stickstoff, denn im Rückstand ist das Verhältnis Pb : Fe : C : N = 2 : 1 : 4 : 3.

Die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure hat Berzelius[24]), die Zersetzung durch Oxalsäure hat Leuba[638]) untersucht.

Vanadinferrocyanid. $(VO)_2[Fe(CN_6)] \cdot 11H_2O$ ist von Atterberg[242]) aus Kaliumferrocyanid und überschüssigem Vanadylsalz als gelbgrüner Niederschlag erhalten worden. Vanadat wird von Ferrocyanid reduziert.

Antimonferrocyanid $Sb_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 25H_2O$ erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumferrocyanid mit Antimontrichlorid versetzt. Weißer Niederschlag (Atterberg[242])).

Wismutferrocyanid $(BiO)Bi[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ ist von Wyrouboff[251]) als gelber Niederschlag aus saurer Wismutnitrat- und $H_4Fe(CN)_6$-Lösung erhalten worden. Die von Wyrouboff angegebene Formel $Bi_2Fe(CN)_6 \cdot 5\,H_2O$ ist besser durch die obige zu ersetzen; s. auch Muir[259, 260]).

Chromferrocyanid. Die Salze des dreiwertigen Chroms werden durch Kaliumferrocyanid nicht gefällt (Wyrouboff[251])).

Molybdänferrocyanide. Normale Molybdatlösungen werden von $Fe(CN)_6''''$ nicht verändert, saure Molybdatlösungen werden hell- bis dunkelrot gefärbt (Kolloidlösung?) oder ergeben einen hell- bis dunkelbraunroten Niederschlag, der dem $Fe(OH)_3$ sehr ähnlich sieht. Diese Reaktion ist wohl für Molybdate im allgemeinen charakteristisch, kann aber nicht zur Unterscheidung der einzelnen Molybdat-Ionen dienen (vgl. ds. Hdb. IV, 1, 2, S. 585). Der aus sauren Lösungen ausfallende rotbraune Niederschlag enthält nach Atterberg[242]) Alkali, vgl. S. B 521. Wyrouboff[251]) glaubte aus $H_4Fe(CN)_6$ und NH_4-molybdat auch alkalifreie Molybdänsäureferrocyanide erhalten zu haben, doch sind seine Formeln (2Mo : 1 $Fe(CN)_6$) bei Annahme eines neutralen Salzes stöchiometrisch nicht deutbar, und überdies weist Atterberg[242]) auf analytische Fehler hin, so daß ihre Aufführung sich erübrigt.

Von Ferrocyaniden des Mo^V, Mo^{IV} usw. ist nichts bekannt; Wyrouboff[251]) fällte $K_4Fe(CN)_6$ mit „Molybdänchlorür"; für die von ihm für den Niederschlag angegebene Formel (4Mo : 1 $Fe(CN)_6$) gelten die obigen Bemerkungen.

Uranoferrocyanid $U^{IV}[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$ entsteht als braune Fällung, wenn man eine $Fe(CN)_6''''$-Lösung mit überschüssigem Uranosalz versetzt. Die Fällung ist stabil, wird von Säuren nicht angegriffen und kann im Vakuum ohne Zersetzung getrocknet werden (Rammelsberg[63]), Wyrouboff[251])); vgl. [319]).

Uranylferrocyanid. Uranylsalzlösungen werden von $Fe(CN)_6''''$ braun gefällt (bekannte Reaktion bei der Phosphattitration); der Niederschlag, der sich nach Fresenius[267]) in $(NH_4)_2CO_3$-Lösung gelb auflöst, enthält Alkali und wird später besprochen (S. B 522).

Mangan(2)-ferrocyanid, $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O$ wird als kaffeebraune Fällung erhalten, wenn Lösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und Mangan(2)-salz gemischt werden (Wyrouboff[251]), vgl. auch E. H. Miller[479])). Mit Kaliumferrocyanid entstehen Doppelsalze, vgl. [493]) u. S. B 521, während es beim Fällen mit Natrium- oder Lithiumferrocyanid alkalifrei erhalten wird (Treadwell, Chervet[1005]), s. S. B 517).

$Mn_2^{III}Fe_3^{II}(CN)_{12}$, oder $Fe^{II}[(H_2O)_2(CN)_2Mn^{III}(CN)_2Fe^{II}(CN)_2]_2$ entsteht nach Straus[459]) aus Mangan(3)cyankalium und Eisen(2)sulfat. Blaue Verbindung, welche sich bereits beim Trocknen zersetzt. Aus der Tatsache, daß beim Zersetzen mit Na_2CO_3 das gesamte Mangan und ein Teil des Eisens ausgefällt wird, leiteten Reihlen und Zimmermann[1155]) die an 2. Stelle gegebene Konstitutionsformel ab, doch läßt sich der Vorgang auch anders deuten.

Eisen(2)- und Eisen(3)-ferrocyanid s. S. B 557 u. S. B 559.

Kobalt(2)-ferrocyanid, $Co_2[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O$. Erste Angaben über Kobaltferrocyanid stammen von Berzelius[24]), Diehl[145]), Schulz[120]); ihre Darstellungsmethode haben sie nicht angegeben. Nach den Untersuchungen von Wyrouboff[251]) und von Treadwell und Chervet[1005]) sind die mit Kaliumferrocyanid und Natriumferrocyanid hergestellten Kobaltferrocyanide alkalihaltig (s. S. B 517). $Co_2Fe(CN)_6 \cdot 7H_2O$ erhält man nach Wyrouboff[251]) aus Ferrocyanwasserstoffsäure und einem Kobaltsalz als smaragdgrünen Niederschlag, welcher durch Alkali leicht gelöst wird und beim Erwärmen mit Kaliumferrocyanid in $K_2Co[Fe(CN)_6]$ übergeht. Löslich in KCN-Lösung[120]). Der thermische Zerfall und die Einwirkung von H_2SO_4 sind von Berzelius[24]) untersucht.

Nickelferrocyanid, $Ni_2[Fe(CN)_6] \cdot aq$. Ältere Angabe von Diehl[145]). Versetzt man eine Nickelsalzlösung mit einem Alkaliferrocyanid, so ist die entstehende Fällung nur bei Anwendung von Lithiumferrocyanid alkalifrei.

$Ni_2[Fe(CN)_6] \cdot aq$ erhielt Wyrouboff[251]) aus $H_4Fe(CN)_6$- oder $Ba_2[Fe(CN)_6]$-Lösung und $Ni^{\cdot\cdot}$ (im Überschuß), und zwar in der Kälte als dunkelbraunen Niederschlag mit $14H_2O$, in der Wärme als graugrünen Niederschlag mit $11H_2O$. Auf Grund dieses Farbenunterschiedes und einiger Feststellungen an Nickelamminferrocyaniden nehmen Reihlen und Zimmermann[1155]) verschiedene Konstitution an.

$Ni_2[Fe(CN)_6]$, wasserfrei, ist durch Entwässerung der Hydrate bei 120° im Exsiccator von Biltz[1202]) dargestellt worden. Die Dichte ist $d\ ^{25°}/_{4°} = 1{,}892$[1202]).

Platinferrocyanid. Lösungen von Platinsalzen werden von einer Kaliumferrocyanidlösung nicht gefällt (Wyrouboff[251])). — Palladiumferrocyanid [252]).

Doppelsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Allgemeines.

Die Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure vermögen sich, wie zuerst Mosander[32]) und Williamson[74]) festgestellt haben, untereinander in mannigfacher Weise zu wohldefinierten Doppelsalzen zu vereinigen. Zwischen diesen oder zwischen Doppelsalz und Einzelsalz scheint ziemlich häufig die Bildung fester Lösungen einzutreten. Da die unmittelbare Analyse dieser Produkte vielfach Schwierigkeiten bietet, so hat man sich der systematischen indirekten quantitativen Analyse bedient, bei welcher nicht die Zusammensetzung des Niederschlags, sondern die der überstehenden Lösung analysiert wird (E. Müller[719 u. a.]), oder man hat bei wenig löslichen Verbindungen durch potentiometrische Maßanalyse den Verlauf der Reaktionen verfolgt (Müller[987]), Treadwell[1005])).

Ferrocyanide werden vielfach als Maßflüssigkeiten bei der maßanalytischen, insbesondere bei der potentiometrisch-titrimetrischen Bestimmung von Schwermetallen verwendet, wobei als Endpunkt die vollständige Ausfällung des Metalles gilt. Es ist ersichtlich, daß die Kenntnis der Zusammensetzung des Niederschlages hierbei von Wichtigkeit ist; treten feste Lösungen auf, so ist eine zuverlässige Titration überhaupt ausgeschlossen. Man hat sich deswegen von analytischen Gesichtspunkten aus vielfach mit der Natur der durch $Fe(CN)_6''''$ in Schwermetallsalzlösungen auftretenden Fällungen beschäftigt, wobei potentiometrisch-titrimetrische Untersuchungen sehr förderlich gewesen sind.

Nach Treadwell und Chervet[970, 1005]) hängt die Zusammensetzung von Schwermetallferrocyaniden von der Natur des Schwermetalls und der Natur des im Ferrocyanid angewandten Alkalimetalls ab.

Titriert man elektrometrisch die verdünnte Lösung von Schwermetallsalzen mit einer Lösung von Alkaliferrocyanid, so gibt die Lage des Titrationsendpunktes einen Anhalt für die Zusammensetzung des Niederschlags, und der Verlauf der Potentialkurve am Endpunkt gibt einen Anhalt für die Löslichkeit des Niederschlags. Die Potentialänderung bei Zusatz von überschüssigem Ferrocyanid gibt Aufschluß, ob der Niederschlag noch mit weiterem Ferrocyanid reagiert. Ist der Endpunkt der Titration unscharf, dann liegt die Möglichkeit der Bildung fester Lösungen vor.

Die folgende Tabelle 17 enthält eine Zusammenstellung der Resultate, die von Treadwell und Chervet[907,1005]) auf diese Weise für die Zusammensetzung der Schwermetallferrocyanide gefunden worden sind. Genau wie bei der indirekten analytischen Methode erhält man auch hierbei natürlich nur das Verhältnis des Schwermetalls zum Ferrocyanidrest, jedoch keine Angaben über den eventuellen Wassergehalt der Verbindungen (Feoc = $[Fe(CN)_6]''''$).

Tabelle 17.

Ausgangslösung	Titriert mit				
	Li_4Feoc	Na_4Feoc	K_4Feoc	Rb_4Feoc	Cs_4Feoc
$NiSO_4$	Ni_2Feoc	$Ni_3Na_2Feoc_2$	NiK_2Feoc		—
$CoSO_4$	Co_2Feoc	$Co_3Na_2Feoc_2$	CoK_2Feoc		$CoCs_2Feoc$*)
$MnSO_4$	Mn_2Feoc	Mn_2Feoc	MnK_2Feoc		—
$AgNO_3$	Ag_4Feoc	Ag_4Feoc	Ag_4Feoc		$Ag_3CsFeoc$*)
			Ag_3KFeoc		
$CdSO_4$		Cd_2Feoc	CdK_2Feoc	$CdRb_2Feoc$**)	$CdCs_2Feoc$*)
$Pb(NO_3)_2$		Pb_2Feoc	Pb_2Feoc		$Pb_3Cs_2Feoc_2$*)
$ZnSO_4$		Zn_2Feoc	$Zn_3K_2Feoc_2$		$ZnCs_2Feoc$*)
$CeCl_3$			Ce_4Feoc_3		
$La(NO_3)_2$			La_4Feoc_3		$LaCsFeoc$*)
			$LaKFeoc$		

Die Resultate zeigen, welche bedeutende Rolle das Alkaliion bei der Bildung dieser Schwermetallniederschläge spielt. Ein Alkaliion kann umso leichter das Schwermetall substituieren, je größer es ist und je geringer seine Hydratation ist. Es liegt hier das gleiche Verhalten der Alkaliionen wie bei Silberpermutit vor. Was über Konstitution und Eigenschaften der einfachen Ferrocyanide S. B 467ff. und S. B 471ff. gesagt worden ist, gilt auch für die Ferrocyanide, welche außer Eisen 2 Metalle enthalten.

Die Untersuchungen zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindungen von Reihlen[1155, 1283, 1305, 1322]) haben gezeigt, daß bei diesen Verbindungen Alkali- und Erdalkali-Ionen stets außerhalb des Komplexes stehen, während die andern Metalle mit Eisen und den Cyangruppen vielfach mehrkernige Komplexe bilden können.

Die einzelnen Doppelsalze.

Zur Erleichterung der Übersicht sind in diesem Abschnitt die Doppelsalze alphabetisch nach ihren Formeln geordnet; die Formeln sind so geschrieben, daß von den beiden basischen Bestandteilen der Salze der schwächer elektropositive an erster Stelle steht.

---

*) Titriert mit K_4Feoc und Zusatz von CsCl.
**) Titriert mit K_4Feoc und Zusatz von RbCl.

$Ag_3Cs[Fe(CN)_6]$. Unlöslicher Niederschlag. Man erhält bei der potentiom. Titration von $AgNO_3$ mit $K_4Fe(CN)_6$ in Gegenwart von Caesiumcarbonat zunächst einen Potentialsprung entsprechend der Verbindung $Ag_4[Fe(CN)_6]$, dann einen zweiten, der der obigen Formel entspricht[1005]).

$Ag_3K[Fe(CN)_6]$. Unlöslicher Niederschlag oder farblose Kristalle[1155]); entsteht 1. in saurer oder neutraler Lösung aus $K_4[Fe(CN)_6]$ und $AgNO_3$[428]), 2. aus AgCl und $K_4[Fe(CN)_6]$, (Valenta[868]), Beutel, Kutzlnigg[1282]), Bonino[958]), 3. aus Kaliumsilbercyanid und $FeSO_4$[1155]). Die Existenz der Verbindung ist bewiesen durch potentiometrische Titration[1005]), s. Tab. 17, S. B 517.

$AlK[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$. Dargestellt aus $AlCl_3$ und $K_4Fe(CN_6)$ im molaren Verhältnis, Zentrifugieren, Waschen mit Aceton und Aether. Gelatinöser grüner Niederschlag, wasserfrei, bei 100° tiefblau[706]). Verwendung als Ausgangsmaterial für einen Katalysator bei der Ammoniaksynthese; s. S. B 475 (Uhde[1124]), Mittasch, Kuss[1205])).

$Al(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$, durch doppelte Umsetzung. Dunkelgrün amorph; wasserfrei tiefblau[706]).

$BaCs_2[Fe(CN_6)] \cdot 3\,H_2O$, aus $Ba_2Fe(CN)_6$ und Cs_2SO_4; kleine, schwach gelbe, trigonal-rhomboedrische Kristalle; Achsenverhältnis a : c = 1 : 1,515; $\alpha = 82°30'$[506]). Sehr wenig löslich.

$BaK_2[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$[32, 34, 38, 506]) (oder $5\,H_2O$[211])) „Liebigs Salz", entsteht aus verdünnten Lösungen von $BaCl_2$ oder $Ba_2[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$; schwachgelbe, trigonal-rhomboedrische Kristalle[38, 126, 186, 211, 506]). Wyrouboff[211]) erhielt es auch in Tafeln. Kristallmessungen nach Scacchi[186]): a : c = 1 : 1,5656; $\alpha = 79°58'$; vollkommen spaltbar nach {100}. Schwache Doppelbrechung[211]), positiv (Grailich[126])). Verwittert sehr leicht (Erklärung für die verschiedenen Angaben des Kristallwassers[211])).

$BiK[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$[251]) oder **$7\,H_2O$**[242]). Grünlichgelber Niederschlag. Das 4-Hydrat war über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. S. ferner [259]) und [428]).

$Bi_4K_8[Fe(CN)_6]_5$, aus mannithaltiger Lösung. Gelber, wenig löslicher Niederschlag, trocken grün; gegen KOH und HJ sehr beständig[651]).

$CaCs_2[Fe(CN)_6]$. Unlöslich[996, 1109, 1275]). Zusammensetzung durch pot. Titration ermittelt[1189]). Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen[1275]). $Ca_2[Fe(CN)_6]$ bildet auch mit den übrigen Alkaliferrocyaniden Doppelsalze von der Zusammensetzung $CaMe_2[Fe(CN)_6]$, deren Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Alkohol-Wasser-Gemischen mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls abnimmt. $CaLi_2[Fe(CN)_6]$ ist auch in Gegenwart von Alkohol löslich, während $CaCs_2[Fe(CN)_6]$ bereits in reinem Wasser praktisch unlöslich ist; diese Verbindungen sollen zum Nachweis der Alkaliionen dienen (Diaz de Rada, Bermejo[1275])). Vgl. Tl_2Ca-salz.

$CaK_2[Fe(CN)_6]$ bildet sich als Niederschlag aus kalten Lösungen von $K_4[Fe(CN)_6]$ und $CaCl_2$ oder aus $Ca_2[Fe(CN)_6]$-Lösung durch Zusatz von KCl[46, 32, 120, 322, 1149]). Die Entstehung des Niederschlags ist in Gegenwart von Essigsäure empfindlicher[1210]). Weiße Prismen. Ein Teil Salz löst sich bei 15—17° in 244 Teilen Wasser[677]). Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen[1275]). Weitere Angaben s. [33, 677, 1151]). Über die technische Verwendung dieses Salzes s. S. B 639.

$CaNa_2(Fe(CN)_6)$ entsteht aus den Lösungsgemischen seiner Komponenten oberhalb 25°. Wyrouboff[211]) gab die unmögliche Formel $CaNa_3Fe(CN)_6$ an; seine Kristallmessungen stimmen aber nach Farrow[1196]) mit den nicht näher mitgeteilten Messungen von Barker für $CaNa_2Fe(CN)_6$ überein, so daß auch Wyrouboff diese Verbindung in Händen hatte; würfelähnliche quadratische Prismen[211]).

Die Bildungsverhältnisse des Doppelsalzes sind von Farrow[1196]) näher untersucht worden. Die Löslichkeitsisothermen des Systems $Ca_2Fe(CN)_6$ — $Na_4Fe(CN)_6$ — H_2O (Fig. B 145) lassen erkennen, daß sich das Stabilitätsgebiet des Doppelsalzes mit steigender Temperatur stark ausdehnt und dicht unterhalb 25° verschwindet. Die Werte für die invarianten Punkte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (D = Doppelsalz; Na = $Na_4Fe(CN)_6$; Ca = $Ca_2Fe(CN)_6$).

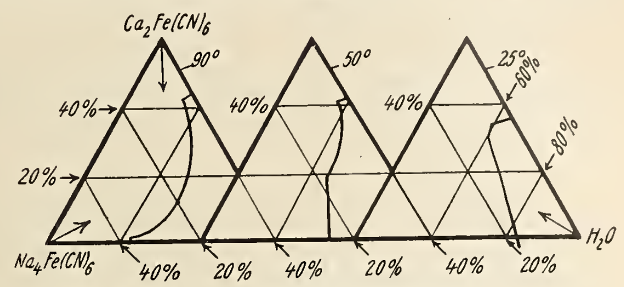


Fig. B 145. Löslichkeitsisothermen im Syst. $Ca_2Fe(CN)_6$ — $Na_4Fe(CN)_6$ — H_2O.

	Sättigung an Na + D			Sättigung an Ca + D		
	Lösung enthält		Bodenkörper	Lösung enthält		Bodenkörper
	% Ca	% Na		% Ca	% Na	
25°	31,4	8,6	D + Na·10 H_2O	33,3	7,4	D + Ca·10 H_2O
50°	17,9	18,4	D + Na·10 H_2O	40,4	2,8	D + Ca·10 H_2O
90°	1,7	37,	D + Na	42,4	3,1	D + Ca

Die Löslichkeit des Doppelsalzes nimmt mit der Temperatur ab, wovon man technisch bei der Gewinnung von Ferrocyanid aus seinen Laugen Gebrauch macht[580, 605]). Da nach den obigen Angaben Doppelsalz unterhalb 20° nicht mehr auftritt, so hat das System nur einen kryohydratischen Punkt, nämlich —11,6° mit 28,9 g $Ca_2Fe(CN)_6$ und 3,59 g $Na_4Fe(CN)_6$/100 g Lösung. Die Dichten der gesättigten Lösung sind von Farrow mitgeteilt worden.

$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ aus $CaCl_2$- und $(NH_4)_4Fe(CN)_6$-Lösungen; schwerlöslicher krist. Niederschlag[347]); gibt mit dem analogen K-Salz Mischkristalle[677]). 100 g bei 16° ges. Lösung enthalten 0,25 g Salz[677]). Die Schwerlöslichkeit des Salzes benutzt man zur Abscheidung von Ferrocyaniden aus Gasreinigungsmasse[322]); Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen s. [1275]).

$CaRb_2[Fe(CN)_6]$ entsteht als wenig löslicher Niederschlag beim Zusammentreffen von $Ca^{\cdot\cdot}$-, $Rb^{\cdot}$- und $Fe(CN)_6''''$-Ionen [996, 1109]); Zusammensetzung potentiometrisch ermittelt[1189]); Löslichkeit in Alkohol-Wassergemischen[1275]).

$CaSr[Fe(CN)_6] \cdot 10\,H_2O$ kristallisiert aus dem Lösungsgemisch der Komponenten in tafelförmigen triklinen Kristallen, welche bei 80° alles Wasser verlieren. $a:b:c = 0{,}3554:1:0{,}3423$; $\alpha = 89°18'$, $\beta = 77°9'$, $\gamma = 82°34'$. Löslich in 3 Teilen Wasser[211]).

$CdK_2[Fe(CN)_6] \cdot aq.$ Wassergehalt nach Hermann[189]): 1 H_2O, nach Reihlen, Zimmermann[1305]) (die nur abpreßten): 4 H_2O. Miller[554]) hat nur Verhältniszahlen bestimmt. Entsteht als wenig löslicher, gelblicher Niederschlag, wenn neutrale[1305]) oder salzsaure, essigsaure oder ammoniakalische Lösungen von $Cd^{\cdot\cdot}$ mit einem Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$ gefällt werden[554]). In neutralen Lösungen soll nach[554]) Cd : Fe > 1 sein. Vgl. auch [913]) und [970]) sowie Tab. 17 S. B 517. Durch Behandlung mit NH_4OH wird das K teilweise durch NH_4 ersetzt[603]). Wird $Fe(CN)_6''''$ in neutraler, sauer oder ammoniakalischer Lösung mit $Cd^{\cdot\cdot}$ im Über-

schuß gefällt, so entstehen Produkte, bei denen Cd : K > 1 : 2 ist; sie sind wahrscheinlich als Gemische von $Cd_2Fe(CN)_6$ und $CdK_2Fe(CN)_6$ zu betrachten (Miller[554]), Miller, Falk[603]), vgl. auch Wyrouboff[251])).

$CdNa_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ = $[Fe^{II}(CN)_6Cd][Na \cdot H_2O]_2 \cdot H_2O$ erhielten Reihlen und Zimmermann[1305]) bei heißer Fällung von Cd¨ mit $Na_4[Fe(CN)_6]$ im Überschuß oder aus äquivalenten Mengen und Nachbehandlung des Niederschlages mit NaCl-Lösung; nur eins der drei Mole H_2O ist leicht flüchtig.

$Cd(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ entsteht aus saurer Cd¨-Lösung in Gegenwart von NH_4Cl mit $K_4Fe(CN)_6$[602, 603]) als weißer, wenig löslicher Niederschlag (viereckige Täfelchen[1140])). Die Verbindung muß im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden[603]), da bei 100° Zersetzung eintritt[602]). Die Analyse bezieht sich auf getrocknete Substanz, denn Reihlen und Zimmermann[1305]) erhielten

$$[Fe^{II}(CN)_6Cd](NH_4)_2 \cdot 6H_2O$$

in kleinen weißen Kristallen bei Umsetzung von Cd¨ mit $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ in Gegenwart von NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$.

$CeK[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet[251])) oder $3H_2O$ (bei 100° getrocknet[238])) oder wasserfrei (lufttrocken[706])); weißes, kristallines Pulver aus konzentrierten Lösungen der Komponenten[251, 150]). Die Angaben über den Wassergehalt sind miteinander nicht vereinbar.

$CeNa[Fe(CN)_6]$[706]).

$Ce(NH_4)[Fe(CN)_6]$[706]).

$CoCs_2[Fe(CN)_6]$, unlöslich; Zusammensetzung titrimetrisch ermittelt[1005]), s. Tab. 17, S. B 517.

$CoK_2[Fe(CN)_6]$, tiefviolett; aus Co¨-Lösung und Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$[251, 1111]); Zusammensetzung titrimetrisch bestätigt[1005]). Bei Überschuß von Co¨ entstehen grüngraue, kobaltreichere Niederschläge[145, 251, 428]).

$Co_3Na_2[Fe(CN)_6]_2$; Zusammensetzung titrimetrisch ermittelt[1005]); vgl. auch[1111]).

$Co(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$; unlöslich, isomorph mit $Cd(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$[1140]); vgl. auch[1111]).

Cu-Doppelsalze werden im Zusammenhang mit den Kupferferrocyaniden S. B 578 behandelt.

$ErK[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$[251]), weißer Niederschlag. S. ferner[226, 1342]).

$GdK[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$, weißer amorpher Niederschlag[1115]).

$HgK_2[Fe(CN)_6]$, aus wäßriger Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit alkoholisch-ätherischer Lösung von $HgCl_2$; schwach bläulicher Niederschlag, in Wasser unlöslich[653]).

KNa-ferrocyanide s. bei NaK.

$K_3(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ und **$K_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$**, von Reindel[117, 139, 180, 183]) als Doppelsalze beschrieben, dürften isomorphe Gemische sein.

$K_3Rb[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, isomorph mit $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$[197]).

$LaCs[Fe(CN)_6]$, unlöslich; Zusammensetzung titrimetrisch ermittelt[1005]).

$LaK[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$, kristallinisches, wenig lösliches Pulver[236, 251]); Zusammensetzung durch potentiometrische Titration bestätigt (Atanasiu[1158]))

$Li_2K_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, erhalten durch Zersetzen von kalihaltigem Berlinerblau mit LiOH (Wyrouboff[211]); monoklin-prismatisch; Messungen von Wyrouboff[211]) und Dufet[414]); dieser fand $a:b:c = 0{,}9618:1:0{,}7472$; $\beta = 96°8'$. Doppelbrechung negativ. Brechungsindizes für die Na-Linie: $\alpha = 1{,}5883$; $\beta = 1{,}6017$; $\gamma = 1{,}6316$. — $2V_{ber} = 65°56'$.

$Li_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, monoklin-prismatisch, isomorph mit dem vorigen[211]).

$Mg_xCs_y[Fe(CN)_6]_z$, wenig löslicher Niederschlag[996]).

$MgK_2[Fe(CN)_6]$ aus kalten konz. Lösungen der Komponenten[32, 120, 706]), weiße quadratische Tafeln[706]). Bei 17° sind im Liter 1,95 g Salz enthalten[706]). Im feuchten Zustande zersetzlich. S. ferner [31, 33]).

$Mg(NH_4)_2[Fe(CN)_6] \cdot 1H_2O$ (Bunsen[37])), wasserfrei[706]); aus konz. Lösungen der Komponenten[706]). Kleine weiße Kristalle. 100 g ges. Lösung (17°) enthalten 0,29 g Salz[706]).

$Mg_xRb_y[Fe(CN)_6]_z$, schwerlöslicher Niederschlag[996]).

$MnK_2[Fe(CN)_6]$ (mit 1,5 H_2O[570])) bildet sich, wenn $Mn^{\cdot\cdot}$ in neutraler oder schwachsaurer Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ gefällt wird[491, 493, 570]); Formel auch titrimetrisch bestätigt[1005]). Bei Überschuß von $Mn^{\cdot\cdot}$ und in stärker sauren Lösungen ist der Niederschlag manganreicher, etwa $Mn_{10}K_{16}[Fe(CN)_6]_9$ (Wyrouboff[251]), Miller, Matthews[493]), Stone, van Ingen[491]), Miller[479]), Luckow[428])). — Bei Titration von $K_4Fe(CN)_6$ mit $KMnO_4$ kann die Bildung dieses Doppelsalzes bei unzureichender Verdünnung stören (Grützner[570])).

$Mn(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ entsteht in ammoniakalischer Mangan(2)-Salzlösung in Gegenwart von NH_4Cl auf Zusatz von $K_4[Fe(CN)_6]$[421]); unlöslich, isomorph mit $Cd(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$]. Findet Verwendung zur volumetrischen Bestimmung. S. ferner [703]).

Molybdänsäure-Alkali-ferrocyanide. Die beim Vermischen von mineralsauren Molybdatlösungen mit $K_4Fe(CN)_6$ entstehenden braunen Niederschläge (s. S. B 515) haben je nach den Bedingungen wechselnde Zusammensetzung; Atterberg[242]) gibt an $(MoO_2)K_6[Fe(CN)_6]_2 \cdot 3MoO_3 \cdot 12H_2O$ und $(MoO_2)_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2MoO_3 \cdot 2H_2O$; Wyrouboff[251]) fand Mo : K : Fe = 4 : 2 : 1; eine zureichende Untersuchung fehlt noch. Barbieri[1190]) hält diese Stoffe für $(MoO_2)_2[Fe(CN)_6]$, welches Lösungsbestandteile adsorbiert hat. In essigsauren Lösungen dagegen entsteht ein gelber kristallinischer Niederschlag von $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2MoO_3$ (s. S. B 523).

Natrium-Kalium-ferrocyanide. Beschrieben wurden $NaK_3[Fe(CN)_6] \cdot 3{,}5H_2O$, quadratische Tafeln nach Reindel[117, 183]), $Na_2K_2[Fe(CN)_6] \cdot 8H_2O$ (Pfaff[179]), Reindel[180, 183])), blaßgelbe rhombische Oktaeder, ein Teil in 1,5 Teilen H_2O löslich, und $Na_3K[Fe(CN)_6] \cdot 12H_2O$ (Wyrouboff[198])) oder $9H_2O$ (Reindel[191])), hellgelbe, glasglänzende Kristalle, die nach [198]) mit $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 12H_2O$ fast genau übereinstimmen. Hiernach ist mindestens die Na_3K-Verbindung zweifelhaft. Die absonderlichen Darstellungsmethoden Reindels[117, 118, 180, 183, 191]) können übergangen werden.

Niob-Kalium-ferrocyanide verwickelter Zusammensetzung und mangelhaft definiert, sind von Wyrouboff[251]) und Atterberg[242]) beschrieben.

$NiK_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, aus neutraler oder saurer Lösung grünlichweißer Niederschlag[145, 251, 428]); Zusammensetzung titrimetrisch bestätigt[1005]). Konstitution[1155]).

$Ni_3Na_2[Fe(CN)_6]_2$, unlöslicher Niederschlag; Zusammensetzung titrimetrisch festgestellt[1005]). Konstitution[1155]).

$Ni(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$, fast weißer Niederschlag in $Ni^{\cdot\cdot}$-Lösung auf Zusatz von $K_4[Fe(CN)_6]$ in Gegenwart von NH_4Cl[428]). Isomorph mit $Cd(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$[1140]).

$Pb_3Cs_2[Fe(CN)_6]_2$, unlösliche Fällung; Zusammensetzung titrimetrisch ermittelt[1005]).

$SmK[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, hellgelber, wenig löslicher Niederschlag[342]).

$Sn^{II}K_6[Fe(CN)_6]_2$, weißer flockiger, wenig löslicher Niederschlag[145, 428]). Eine weitere Verbindung bei Luckow[428]).

$Sn^{IV}{}_{10}K_4[Fe(CN)_6]_{11} \cdot 230 H_2O$, (?) weiße gelatinöse wenig lösliche Masse[242, 251]).

$SrK_2[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ wird erhalten wie das Li-K-Salz. Monoklin-prismatisch; nach Wyrouboff[211]), (neu von Wagner berechnet, Groth, Chem. Krist. I, S. 412) $a:b:c = 0{,}9154:1:1{,}3019$; $\beta = 100^0 22'$.

Titan-Kalium-ferrocyanid. Aus sauren TiO_2-Lösungen erhielten Atterberg[242]) und Wyrouboff[251]) durch $K_4Fe(CN)_6$ braune Niederschläge, in denen sie Ti : K : Fe = 11 : 2 : 6 oder 3 : 2 : 2[242]) oder 3 : 2 : 3[251]) fanden.

$Tl_2Ca[Fe(CN)_6]$ (Analogieformel) fällt als schwer lösliche Verbindung, wenn $Tl^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$ zusammentreffen; empfindliche Reaktion auf $Tl^{\cdot}$. Löslich in Säuren[1110]).

$TlK_7[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6 H_2O(?)$, Fischer und Benzian[561]), von Robinson[706]) nicht bestätigt.

$(UO_2)_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$[242, 251]), rotbrauner Niederschlag, aus $K_4[Fe(CN)_6]$ und Überschuß $UO_2^{\cdot\cdot}$. S. ferner [428]) und S. B 515.

$(UO_2)_5K_6[Fe(CN)_6]_4 \cdot xH_2O$, bräunlich, bei Überschuß von $K_4[Fe(CN)_6]$[242]). S. auch [63, 428]).

$(VO)_5K_6[Fe(CN)_6]_4 \cdot 60 H_2O$ aus $K_4[Fe(CN)_6]$ und $(VO)^{\cdot\cdot}$; grünlicher, unlöslicher Niederschlag[242]). S. ferner[251]).

$Wo_xK_y[Fe(CN)_6]_z$(?)[242, 251]).

$YK[Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$, weißes, wenig lösliches Kristallpulver[167, 226, 251]).

$YbK[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$, weiß, wenig löslich (Clève[556])).

$ZnCs_2[Fe(CN_6]$, Zusammensetzung titrimetrisch ermittelt[970]).

Zink-Kalium-ferrocyanide. Die praktisch wichtige maßanalytische Bestimmung von $Zn^{\cdot\cdot}$ mit $K_4Fe(CN)_6$ nach Galletti[173a]) hat zu vielfacher Untersuchung des dabei entstehenden Niederschlages geführt; doch sind noch mancherlei Widersprüche und Unklarheiten vorhanden.

Jander, Pfund und Schorstein[1319]) folgerten aus der Leitfähigkeitstitration einer siedenden $K_4Fe(CN)_6$-Lösung mit $ZnCl_2$, daß nacheinander $ZnK_6[Fe(CN)_6]_2$ — $Zn_2K_4[Fe(CN)_6]_2$ — $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ gebildet werden.

$Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ entsteht aus $K_4Fe(CN)_6$ und überschüssiger neutraler, salz- oder essigsaurer $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung[251, 428, 478, 491, 493, 553, 602, 603, 1155]); die Zusammensetzung ist titrimetrisch bestätigt worden[970, 1319, 1354]). Der Wassergehalt wird „nach vorsichtiger Trocknung" zu $16 H_2O$[1155]), sonst zu $4 H_2O$[493, 1155]) oder $6 H_2O$[251, 479]) angegeben. Außer dieser Verbindung, deren Formel gesichert erscheint, ist auch mehrfach[491, 493]) $ZnK_2[Fe(CN)_6]$ angenommen worden, dessen Existenz aber auch ausdrücklich[553]) bestritten wird.

Bei Fällung von neutraler oder saurer $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung mit Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$ soll nach [857]) zuerst $Zn_6K_8[Fe(CN)_6]_5$ gefällt werden, das nach längerer Zeit in $Zn_7K_6[Fe(CN)_6]_5$ übergeht; die letzte Formel ist auch von anderer Seite[493, 553]) angegeben worden. Da aber auch noch (unter wechselnden Bedingungen) verschiedene andere Zusammensetzungen gefunden sind[491, 493, 553]), so scheint hier die Adsorption eine wesentliche Rolle zu spielen. — Konstitutionsformeln bei[1155]).

Tripelsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Bei der Umsetzung von Metallsalzen in Gegenwart von Ammoniumsalz mit $K_4Fe(CN)_6$ sind mehrfach Produkte beobachtet worden, die neben dem Metall K und NH_4 enthalten; es handelt sich dabei offenbar um isomorphe Gemische, denn

in den meisten Fällen ist $\Sigma(K + NH_4)$: M^{II} ebenso groß wie in den oben beschriebenen Doppelsalzen; es genügt, diese wenig charakterisierten Verbindungen nach ihren Formeln anzuführen:

$Al_aK_b(NH_4)_c[Fe(CN)_6]_d$[706]) — $Ba_5K_2(NH_4)_8[Fe(CN)_6]_5 \cdot 15H_2O$ (Ba : $\Sigma(K + NH_4)$ = 1 : 2; Doppelsalz hat $3H_2O$[675])) — $Ca_5K_2(NH_4)_8[Fe(CN)_6]_5 \cdot 2H_2O$[675]) — $Cd_{13}K_{12}(NH_4)_2[Fe(CN)_6]_{10}$[603]) — $Mg_3K(NH_4)_5[Fe(CN)_6]_3 \cdot 5H_2O$[675, 706]) — $Mn_9K_8(NH_4)_6[Fe(CN)_6]_8$[428]) — $Zn_5K_4(NH_4)_2[Fe(CN)_6]_4$[428]) — $Zn_{15}K_2(NH_4)_8[Fe(CN)_6]_{10}$[603]).

Doppelsalze von Ferrocyaniden mit anderen Salzen.

$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2NH_4Cl \cdot 3H_2O$ (Bunsens Salz) aus $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ und NH_4Cl[38, 340, 674]); hellgelbe Kristalle[38]), trigonal. a : c = 1 : 1,0320 (Bunsen[38])). Doppelbrechung negativ. Brechungsindizes nach Grailich[126]) für gelbes Licht $\omega = 1{,}6198$, $\varepsilon = 1{,}5922$. Leicht löslich, zersetzt sich leicht in Ammoniumcyanid und Eisen(2)-chlorid[340]). In wäßriger Lösung ist es vollständig in die Komponenten zerfallen (Hölzl[1284])).

Von Etard und Bémont[340]) sind die entsprechenden Verbindungen $(NH_4)_3K[Fe(CN)_6] \cdot 2NH_4Cl$ und $K(NH_4)_2H[Fe(CN)_6] \cdot 2NH_4Cl$(Rhomboeder) beschrieben worden.

$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2NH_4Br \cdot 3H_2O$, weingelb, trigonal, spitze Rhomboeder, mit dem NH_4Cl-Doppelsalz isomorph[41]). Achsenverhältnis a : c = 1 : 0,998. Entsprechende Verbindungen mit NH_4J und NH_4CN wurden nicht erhalten.

$Ca_2[Fe(CN)_6] \cdot 2CaFe_2O_4$, aus $Ca(OH)_2$ in $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung und $FeCl_3$ darstellbar, reinweiß, entsteht bei der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse, wenn zuviel Calciumoxyd zugesetzt wird[936, 937]). Näheres im technischen Teil S. B 639.

$Na_2K_2[Fe(CN)_6] \cdot 4KNO_3$ (Martius[174])), von Wyrouboff[197]) nicht bestätigt. Hellgelb, trigonal-skalenoedrisch[174]); die spröden Kristalle leuchten beim Reiben im Dunkeln mit blaugrünen Lichte; leichtlöslich in Wasser.

$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$ entsteht aus Ammoniumpolymolybdat- (essigsauren Molybdat-)Lösungen sowie aus dem braunen Molybdänylferrocyanid (S. B 521) und Ammoniumacetat in gelben tafelförmigen Kristallen, die in Wasser, besonders bei Gegenwert von NH_4-Salzen, sehr wenig löslich sind (Barbieri[1190])).

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Mn(CN)_6]$, grüne Kristallblättchen aus der Lösung der Komponenten (Descamps[303])), dürfte ein isomorphes Gemisch sein.

Verbindungen von Ferrocyaniden mit $Hg(CN)_2$.

Die erste dieser Verbindungen ist von Kane[51]) und später von Löwe[122]) dargestellt worden. In neuerer Zeit hat Strömholm[817, 866]) eine große Zahl analoger Stoffe beschrieben, die je 2 oder $3Hg(CN)_2$ enthalten. Bereits Strömholm hat diese Stoffe als mehrkernige Komplexverbindungen betrachtet, und zwar als

$$[(CN)_2Fe((CN)_2Hg(CN)_2)_2]Me_4 \text{ und } [Fe((CN)_2Hg(CN)_2)_3]Me_4.$$

Der zweite Typus ist asymmetrisch und sollte daher wie das $\left[Co\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}Co(NH_3)_4\right)X_6\right]$ in optische Antipoden spaltbar sein (Reihlen und Zimmermann[1155])).

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 4H_2O$, kristallisiert aus der wäßrigen Lösung der Komponenten[51, 817]); vgl. [122]). Gelbe rhombische Tafeln[51, 122]).

$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,Hg(CN)_2 \cdot 2\,H_2O$[817]).

$Rb_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,Hg(CN)_2 \cdot 4\,H_2O$, hexagonale Kristalle[817]).

$Cs_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,Hg(CN)_2$, hexagonale oder dreieckige Kristalle[866]).

Ferner sind zu nennen: $[CH_3 \cdot NH_3]_4[Fe(CN)_6] \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 4H_2O$, Kristallkörner[817]) — $[(CH_3)_2NH_2]_4[Fe(CN)_6] \cdot 3Hg(CN)_2$, rechtwinklige Tafeln[817]) — $[(CH_3)_4N]_4[Fe(CN)_6] \cdot 3Hg(CN)_2$, Kristallkörner[817]) — $[(CH_3)_3NH]_4[Fe(CN)_6] \cdot 3Hg(CN)_2$, vier- oder sechseckig begrenzte Kristalle[866]) — $[C_2H_5NH_3]_4[Fe(CN)_6] \cdot 3Hg(CN)_2$, rechtwinklige Tafeln[817]) — $[(C_2H_5)_2NH_2)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 2H_2O$, große Kristalle[817]) — $[(CH_3)_3S]_4[Fe(CN)_6] \cdot 3Hg(CN)_2$, dem $[(CH_3)_4N]_4[Fe(CN)_6]$ sehr ähnlich[817]).

Ammoniakate der Ferrocyanide.

Allgemeines: Einige Ferrocyanide, besonders die der Schwermetalle, sind befähigt, sowohl im festen Zustande als auch in wäßriger Lösung Ammoniak zu addieren, wobei Ferrocyanide von Metallamminen entstehen. Aus der Zahl der angelagerten Ammoniakmolekeln und unter Annahme bestimmter Koordinationszahlen für die vorhandenen Schwermetalle haben Reihlen und Zimmermann[1155]) versucht festzustellen, ob diese Verbindungen einfache oder mehrkernige Ferrocyanide sind (s. S. B 565).

Die einzelnen Salze.

$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \cdot 2\,(?)NH_3$ wird in gelben stark lichtbrechenden, instabilen, zerfließlichen Kristallen erhalten, wenn man Eisen in flüssigem Ammoniak auf Ammoniumcyanid einwirken läßt[1094]).

$Cu_4[Fe(CN)_6] \cdot xNH_3$, erhält man aus einer ammoniakalischen CuCl-Lösung durch $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ in Form grünlichweißer, feiner, zersetzlicher Nadeln, die wahrscheinich der obigen Formel entsprechen[456]).

$Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4\,NH_3 \cdot 1\,H_2O$ (nach[37]) 0,5 H_2O) oder $[Cu^{II}Fe^{II}(CN)_6][Cu(NH_3)_4] \cdot H_2O$[1155]) wird erhalten aus ammoniakalischer $Cu^{\cdot\cdot}$-Lösung auf Zusatz von $K_4[Fe(CN)_6]$[27, 37, 78, 456]). Brauner kristallinischer Niederschlag[27, 37, 78]); gelbbraune Nadeln[456]); wasserfrei dunkelbraun; unlöslich in Wasser und Alkohol; vgl. hierzu auch Crittenden[1052]).

$Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 8\,NH_3 \cdot H_2O$ oder $[Cu(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]H_2O$[1155]) entsteht aus dem vorigen oder feuchtem $Cu_2Fe(CN)_6$ durch Absorption von NH_3-Gas[78]) sowie aus stark ammoniakalischer $Cu^{\cdot\cdot}$-Lösung und $Fe(CN)_6''''$[17, 456]) in schwarzgrünen Prismen. Das wasserfreie Salz erhielt Peters[784]) aus $Cu_2Fe(CN)_6$ und NH_3 als blaue Verbindung, die ebenso wie das Hydrat leicht $4NH_3$ verliert[784, 78]).

$Ag_4[Fe(CN)_6] \cdot 2\,NH_3 \cdot H_2O$[251]) (mit $6H_2O$[204])) oder $[Ag(NH_3)_2][Ag_3Fe(CN)_6] \cdot H_2O$[1155]). Qualitative erste Angaben von Monthiers[78]). Zur Darstellung setzt man ammoniakalische $Ag^{\cdot}$-Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ um [204]) oder behandelt $Ag_4Fe(CN)_6$ mit NH_3-Lösung[251]). Weißer kristallinischer Niederschlag, welcher (über CaO getrocknet) $6H_2O$ enthält. Sehr wenig löslich in Wasser oder Ammoniak[204]); wird jedoch beim Kochen oder längerer Berührung mit Ammoniak vollständig unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ zersetzt (Weith[208])). Vgl. hierzu $Ag_4Fe(CN)_6$, S. B 505.

$[Ag(NH_3)_2]_2[Ag_2Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ erhielten Reihlen und Zimmermann[1155]) aus $Ag_4Fe(CN)_6$ durch einen großen Überschuß konz. Ammoniaks. Aus der Tatsache, daß statt 8 höchstens 4 Mole NH_3 aufgenommen werden, folgt obige Konstitutionsformel. Leicht zersetzlich unter NH_3-Abgabe und Übergang in $[Ag_3Fe(CN)_6][Ag(NH_3)_2] \cdot H_2O$.

$Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 7\,NH_3$. $Zn_2[Fe(CN)_6]$ nimmt zwischen 14 und 16⁰ maximal 7 Mole NH_3 auf und gibt im Vakuum davon 6 wieder ab[784]).

$Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 3\,NH_3 \cdot H_2O$, weiße Fällung aus ammoniakalischer Lösung von $Zn^{\cdot\cdot}$ mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung[37]); Konstitution s. [1155]).

$Cd_2[Fe(CN)_6] \cdot 7\,NH_3$. $Cd_2Fe(CN)_6$ nimmt bei 19—22⁰ bis zu 7 Molen NH_3 auf[784]).

$Cd_2[Fe(CN)_6] \cdot 6\,NH_3$ = $[Cd(NH_3)_6][Fe(CN)_6Cd] \cdot H_2O$ scheidet sich in großen Kristallen aus einer Lösung von $CdSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ in konz. Ammoniak (5,9 norm.) aus (Reihlen, Zimmermann[1305])).

$Cd_2[Fe(CN)_6] \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O$ (oder $6\,H_2O$) = $[Cd(NH_3)_4][Fe(CN)_6Cd]H_2O$ (oder $6\,H_2O$) entsteht wie die vorige Verbindung, aber aus weniger stark konz. NH_3-Lösung[1305]).

$Hg_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,NH_3 \cdot H_2O$, zitronengelbe Kristalle, welche sich beim Trocknen an der Luft zersetzen[37]).

$[CrCl(NH_3)_5]_2[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$ ist in gelbroten, wenig löslichen Kristallen erhalten worden[282]), welche bei 100⁰ alles Wasser verlieren. — Weitere Ferrocyaniden der Chromammine s. ds. Hdb. IV, 1, 2, S. 204ff.

$Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,NH_3$. Erste Angaben s. Döbereiner[20]). $Mn_2[Fe(CN)_6]$ absorbiert bei 23⁰ und 742 mm 2 Mole NH_3[784]).

$Co_2[Fe(CN)_6] \cdot 12\,NH_3 \cdot 9\,H_2O$, aus einer mit Ammoniak im Überschuß versetzten $Co^{\cdot\cdot}$-Lösung und $K_4[Fe(CN)_6]$; rosenrote Nadeln[192, 194]).

$Co_2[Fe(CN)_6] \cdot 8NH_3 \cdot 10H_2O$ wird wie das 12-Ammoniakat, jedoch bei geringerem Ammoniaküberschuß erhalten. Grüner amorpher, unlöslicher Niederschlag[192, 194]).

$Co_2[Fe(CN)_6] \cdot 3NH_3$ aus $Co_2Fe(CN)_6$ und NH_3-Gas; schokoladebraun; im Vakuum werden 2 Mole Ammoniak abgegeben[784]).

Ferrocyanide der Kobaltammine sind vielfach charakteristisch für die verschiedenen Salzreihen. Die Verbindungen werden beim Kobalt behandelt. S. hierzu [158]). Kristallmessungen von Steinmetz[973]).

$Ni_2[Fe(CN)_6] \cdot 7\,NH_3$. Grünes $Ni_2Fe(CN)_6$ absorbiert bei 16—21⁰ und 755 mm, wenn auch langsam, 7 Mole NH_3 und geht dabei in ein schwach blaues Produkt über[784]). Im Vakuum wird alles NH_3 abgegeben.

$Ni_2[Fe(CN)_6[\cdot 12NH_3 \cdot 9H_2O$ = $[Fe(CN)_6][Ni(NH_3)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$[455]) scheidet sich aus einer stark ammoniakalischen $Ni^{\cdot\cdot}$-Lösung nach Zusatz von $[Fe(CN)_6]''''$ aus [20, 192, 193]). Dieselbe Verbindung scheint Reynoso[97]) untersucht, aber falsch formuliert zu haben. Violette Nadeln, löslich in Ammoniak. Verliert an Luft oder beim Erwärmen leicht NH_3.

$Ni_2[Fe(CN)_2] \cdot 8\,NH_3 \cdot 4\,H_2O$, blau, entsteht aus dem 12-Ammoniakat bei 60⁰ im NH_3-Strom [192, 193]).

$Ni_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,NH_3 \cdot 9\,H_2O$, grün, entsteht aus den beiden vorhergehenden durch Wasser, Erwärmen oder über H_2SO_4; es geht bei 100⁰ in das braune **$Ni_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,NH_3 \cdot 4\,H_2O$** über [192, 193]), doch ist die Einheitlichkeit der 3 letzten Verbindungen nicht sicher gestellt. Vgl. auch [1155]).

Hexamethylentetraminverbindungen der Ferrocyanide

enthalten 1 Mol Hexamethylentetramin auf 1 $Fe(CN)_6$ und sind weiße oder gelbliche Kristallpulver (Barbieri[1330])): $MgK_2[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 8\,H_2O$ — $Mg(NH_4)_2[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 10\,H_2O$ — $MgNa_2[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 9\,H_2O$ — $CaK_2[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 6\,H_2O$ — $Mg_2[Fe(CN)_6] \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 12\,H_2O$.

Hexacyanide des dreiwertigen Eisens, Ferrihexacyanide.

Der Übergang Ferrocyanid ⇄ Ferricyanid.

Allgemeines: Der Ferrocyankomplex wird durch ein Oxydationsmittel zum Ferricyanidkomplex oxydiert werden können, wenn das Potential

$$\varepsilon_{\text{Oxydans} \rightleftarrows \text{Reduktans}} > \varepsilon_{\text{FeCN}_6''' \rightleftarrows \text{Fe(CN)}_6''''} \text{ ist.}$$

Potential des Vorganges $Fe(CN)_6''' + \ominus = Fe(CN)_6''''$.

Das Gleichgewichtspotential dieser Reaktion ist bereits S. A 319 ausführlich besprochen worden; es mag noch einmal darauf hingewiesen werden, daß das Potential nicht nur von dem Verhältnis $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$, sondern auch in beträchtlichem Umfang von einem Zusatz an OH', $H^{\cdot}$ und $K^{\cdot}$-Ionen abhängt, insbesondere der Einfluß des Säuregrades ist für die folgenden Ausführungen zu beachten. Berechnung der Energieänderungen aus den Potentialen s. Schaum, von der Linde[577]). Über die Änderung des $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$-Potentials unter Druck s. Tammann, Jenckel[1207]). Über den Einfluß von Licht vgl. Svensson[926]); da Belichtung Pentacyanide erzeugt, so ist auf diese Rücksicht zu nehmen (Jimori[1160])).

Die bei *Elektrolyse* einer $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$-Lösung an den Elektroden auftretenden Potentialänderungen sind z. T. bedingt durch die Änderung des Verhältnisses $Fe(CN)_6''' : Fe(CN)_6''''$ z. T. handelt es sich aber auch um Polarisationserscheinungen; auch diese und ihre Beziehungen zum Mechanismus der elektrolytischen Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ sind bereits S. A 331 besprochen worden. Die Einzelheiten der elektrolytischen $Fe(CN)_6''''$-Oxydation vom präparativen Standpunkt aus werden S. B 533 mitgeteilt werden.

Gleichgewicht und Reaktionskinetik des Vorganges $Fe(CN)_6''' + \ominus \rightleftarrows Fe(CN)_6''''$ in besonderen Fällen.

In diesem Abschnitt sollen diejenigen Reaktionen besprochen werden, die nach physikochemischen Methoden genauer untersucht sind.

Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ mit Sauerstoff (Luft).

Um festzustellen, welches $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$-Verhältnis mit Sauerstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht ist, hat Fredenhagen[555]) die Potentiale der Cyanidlösungen in Gegenwart von Essigsäure oder KOH mit der Sauerstoffgaselektrode in denselben Elektrolytlösungen unmittelbar verglichen. Er fand für 0,025 n-KOH das Gleichgewicht bei $Fe(CN)_6''' : Fe(CN)_6'''' = 9 : 91$, d. h. bis zu diesem Verhältnis wird eine $Fe(CN)_6''''$-Lösung durch O_2 oxydiert; für 0,25 n-KOH hört die Oxydation schon bei 0,2% $Fe(CN)_6'''$ auf, und für n-KOH ist praktisch $Fe(CN)_6''''$ durch O_2 nicht oxydierbar, während in 0,1 n-Essigsäure die Oxydation einer $Fe(CN)_6''''$-Lösung durch O_2 praktisch vollständig ist. Bei den bekannten

Schwierigkeiten der Messungen von Sauerstoffpotentialen und den unvermeidbaren Nebenreaktionen (Pentacyanidbildung, Lichteinfluß) dürften diese Zahlen nur Näherungswerte sein (vgl. Grube[839]). Einzelbeobachtungen über Luftoxydation von $Fe(CN)_6''''$ s. bei „Ferrocyanide".

Eine „induzierte" Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ durch Luftsauerstoff ist von Pawlinowa[1305a]) gefunden worden. Wird Luft in eine ammoniakalische $Co^{\cdot\cdot}$-lösung, die auch $Fe(CN)_6''''$ enthält, eingeleitet, so geht nicht nur $Co^{\cdot\cdot}$ in $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ sondern auch $Fe(CN)_6''''$ in $Fe(CN)_6'''$ über, wobei die Hälfte der aktivierten O_2-Molekel zur Oxydation von $Co^{\cdot\cdot}$ zu $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, die andere Hälfte zur Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ verwendet wird.

Zerfall von $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung.

Daß alkalische $Fe(CN)_6'''$-Lösungen beim Eindampfen unter Bildung von $Fe(CN)_6''''$ und Abscheidung von $Fe(OH)_3$ zerfallen, ist eine Erfahrungstatsache der Technik (vgl. Grube[839])), die überdies von mehreren Autoren[78, 191, 391, 481, 704, 802, 840]) z. T. sogar für Zimmertemperatur bestätigt wurde. Widersprechende Angaben[70, 71, 496, 1020, 1148]), die die Beständigkeit der alkalischen $Fe(CN)_6'''$-Lösungen betonen, dürften auf die immerhin geringe Reaktionsgeschwindigkeit (s. unten) zurückzuführen sein. Man hat nach Grube[839]) früher angenommen, daß ein Zerfall nach $2\,Fe(CN)_6''' + 2\,OH' \rightarrow 2\,Fe(CN)_6'''' + H_2O + O$ stattfinden könne, doch haben die angeführten Autoren keine Sauerstoffentwicklung bemerkt, trotzdem eine solche Reaktion nach den oben mitgeteilten Messungen von Fredenhagen[555]) durchaus möglich wäre. Von Proud'homme[586]) ist der (teilweise) Zerfall von $Fe(CN)_6'''$ auf eine Reaktion $2\,Fe(CN)_6''' + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + H_2O_2$ zurückgeführt worden, (wo H_2O_2 nur der Typus eines superoxydartigen Stoffes sein soll); mit Rücksicht auf die bekannte quantitative Reaktion $2\,Fe(CN)_6''' + H_2O_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,Fe(CN)_6'''' + 2\,H_2O + O_2$[391, 430]) dürfte jene Annahme unwahrscheinlich sein.

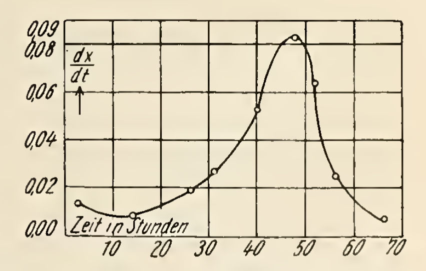


Fig. B 146. Zerfallsgeschwindigkeit von $Fe(CN)_6'''$ in alkalischer Lösung nach Grube[839]).

Eine eingehende Untersuchung von Grube[839]) über den Zerfall von Ferricyanid in alkalischer Lösung erbrachte das Ergebnis, daß bei dieser Reduktion Sauerstoff nicht in nachweisbaren Mengen entsteht. Die Beobachtung, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls von Ferricyanid ein Maximum besitzt, ist für die Erklärung der Erscheinung von entscheidender Bedeutung geworden. Die Fig. B 146 zeigt den Reaktionsverlauf in einer Lösung, welche 0,5 molar an Ferricyanid und 0,5 molar an KOH war. Als Abszissen sind die Stunden, als Ordinaten die Abnahme an Salz im Liter/pro Min. (bezeichnet als $\frac{dx}{dt}$) angegeben.

Dieser Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit deutet auf eine typische Autokatalyse.

Die Reaktion beginnt mit einer geringfügigen Hydrolyse nach:

$$Fe(CN)_6''' + 6\,H_2O + 3\,K^{\cdot} = Fe(OH)_3 + 3\,HCN + 3\,KCN \ \ldots\ldots, \qquad (1)$$

wobei das stets zu beobachtende $Fe(OH)_3$ entsteht. Eine weitaus größere Menge $Fe(CN)_6'''$ wird nun aber reduziert, indem als Reduktionsmittel entweder CN' (2) unmittelbar oder die daraus durch Verseifung entstehende Ameisensäure (3) dienen kann ($6\,HCN + 12\,H_2O = 6\,NH_3 + 6\,HCOOH$):

$$\left.\begin{array}{l} 12\,Fe(CN)_6''' + 6\,CN' + 12\,OH' = 12\,Fe(CN)_6'''' + 6\,CNO' + 6\,H_2O \\ 6\,CNO' + 6\,H^{\cdot} + 6\,H_2O = 6\,CO_2 + 6\,NH_3 \end{array}\right\} \quad (2)$$

$$12\,Fe(CN)_6''' + 6\,HCO_2' + 6\,OH' = 12\,Fe(CN)_6'''' + 6\,CO_2 + 6\,H_2O \ldots. \quad (3)$$

Man sieht, daß nach (2) und (3) dieselbe Menge $Fe(CN)_6''''$ entsteht. Dieses ist aber die Ursache der Geschwindigkeitszunahme, da $Fe(CN)_6''''$ wesentlich stärker hydrolysiert wird als $Fe(CN)_6'''$ und daher mehr CN'-Ionen liefert, welche die Reduktion von $Fe(CN)_6'''$ verursachen können. Besondere Versuche haben gezeigt, daß der Vorgang (3) vorherrschend ist.

Über die langsame Zersetzung stark alkalischer $K_3Fe(CN)_6$-Lösungen im Licht und im Dunkeln siehe Murakami, Someya[1136a]), sowie S. B 585.

Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ mit Halogenen.

Die Einwirkung von Chlor auf Ferrocyanide hat zur Entdeckung der Ferricyanide geführt. Bong[246]) fand, daß sich $Fe(CN)_6''''$ maßanalytisch mit Chlor bestimmen läßt, Oberhauser[1074]) stellte dasselbe für Brom fest. Bestätigt wurden diese Angaben durch del Fresno[1069]), der die wechselseitige Titrierbarkeit von $Fe(CN)_6''''$ mit Cl_2 oder Br_2 nach dem potentiometrischen Verfahren nachwies, dagegen für Jod keine Übereinstimmung zwischen Äquivalenzpunkt und Potentialsprung fand, da zur vollständigen Oxydation ein Jodüberschuß erforderlich ist.

Für Brom und Chlor hat Gillet[791]) die Umkehrbarkeit der Reaktionen

$$2\,H_4Fe(CN)_6 + Cl_2(Br_2) \rightleftarrows 2\,H_3Fe(CN)_6 + 2\,HCl(HBr)$$

nachgewiesen, die sich bei Neutralisation (Entfernung von HHal) nach rechts, bei Entfernung von Halogen nach links verschieben; vgl. nächsten Abschnitt.

Die Reaktion $2Fe(CN)_6''' + 2J' \rightleftarrows 2Fe(CN)_6'''' + J_2$.

Übersicht.

Durch Jod wird in neutraler Lösung $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe(CN)_6'''$ oxydiert (Preuss[49])); andererseits scheidet $Fe(CN)_6'''$ aus J'-Lösung freies Jod ab (Mohr[135])). Viele spätere Beobachtungen haben erwiesen, daß die Reaktion $2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2$ umkehrbar ist. Nicht nur dieser Umstand, sondern auch die Bildung der Verbindung $K_3Fe(CN)_6 \cdot KJ$ (s. S. B 554) und insbesondere die Möglichkeit, diese Reaktion zur maßanalytischen Bestimmung von $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$ benutzen zu können, haben diese Umsetzung sehr häufig zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Aus den — allerdings durchaus nicht widerspruchslosen — analytischen Untersuchungen, die später (s. S. B 621) im Zusammenhang besprochen werden, ist zu entnehmen, daß unter geeigneten Bedingungen in stark saurer Lösung $Fe(CN)_6'''$ praktisch quantitativ durch J' in $Fe(CN)_6''''$ übergeführt werden kann, während in neutraler Lösung umgekehrt $Fe(CN)_6''''$ durch J_2 zu $Fe(CN)_6'''$ oxydiert wird, wobei natürlich z. B. die Entfernung eines Reaktionsproduktes beim Titrieren oder starke Überschüsse eines Reaktionsteilnehmers eine wesentliche Rolle spielen. Trotzdem die maßanalytischen Versuche quantitativ durchgeführt sind, kann aus ihnen über das Gleichgewicht oder den Reaktionsmechanismus nichts Quantitatives entnommen werden. Zu beachten ist auch, daß diese Versuche, soweit sie in alkalischer Lösung ausgeführt sind, unser Problem nicht berühren, weil in alkalischer Lösung zwischen J_2 und OH' Reaktionen auftreten, die zu JO' und JO_3' führen, so daß ganz andersartige Verhältnisse eintreten.

Die anscheinend so einfache Reaktion

$$2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2 \quad (1)$$

bietet der Untersuchung erhebliche Schwierigkeiten, die z. T. daher stammen, daß in Lösungen, die gleichzeitig J' und J_2 enthalten, in erheblichem Umfang J_3' gebildet wird, so daß tatsächlich der Vorgang $Fe(CN)_6''' + 3\,J' \rightleftarrows Fe(CN)_6'''' + J_3'$ stattfindet. Andererseits verlaufen die nach beiden Richtungen vor sich gehenden Reaktionen langsam, woraus manche Widersprüche der älteren Literatur erklärbar sein dürften. Man hat sowohl die Gleichgewichte in saurer und neutraler Lösung, wie auch die Geschwindigkeiten der Reaktionen mehrfach untersucht, ohne aber zu einfachen Ergebnissen zu kommen.

Gleichgewichte der Reaktionen:

$$2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2 \quad (1)$$
$$2\,Fe(CN)_6''' + 3\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_3' . \quad (2)$$

Die Anwendung der früher (S. A 319) mitgeteilten Potentiale von $Fe(CN)_6''' + \ominus \rightleftarrows Fe(CN)_6''''$ in Verbindung mit den bekannten Potentialen der Jod-Jodidelektrode zur Beurteilung der Gleichgewichtslagen der angeführten Reaktion stößt auf Schwierigkeiten. Das $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$-Potential ist nicht nur vom Verhältnis $Fe(CN)_6''' : Fe(CN)_6''''$ abhängig, sondern im Gegensatz zur Theorie auch von der Gesamtkonzentration, von überschüssigen $K^{\cdot}$-Ionen und insbesondere von $H^{\cdot}$-Ionen, die das Potential wesentlich veredeln (vgl. S. A 320 und S. B, 526). Für die Normaljodpotentiale findet man angegeben (Kremann-Müller, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation: I, S. 778) bei der Reaktion J_2 (fest) $\rightleftarrows 2\,J' : {}_0\varepsilon_h = +\,0{,}54$ V, bei $3\,J_2$ (fest) $\rightleftarrows 2\,J_3' : {}_0\varepsilon_h = +\,0{,}58$ V, bei J_2 (gelöst) $\rightleftarrows 2\,J' : {}_0\varepsilon_h = +\,0{,}62$ V und bei $3\,J_2$ (gelöst) $\rightleftarrows 2\,J_3' : {}_0\varepsilon_h = +\,0{,}79$ V. Diese Werte überdecken z. T. den Bereich der $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$-Potentiale, woraus sich die Umkehrbarkeit der fraglichen Reaktion ergibt (vgl. Kolthoff[928]).

Untersuchungen über das Gleichgewicht $2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2$ in saurer (0,05 nHCl) Lösung bei 25° sind zuerst von Schoch[604]) ausgeführt worden; unter der Voraussetzung, daß nur das freie Jod (berechnet aus $J' + J_2 \rightleftarrows J_3'$) nicht aber auch das J_3'-Ion wirksam ist, fand er für das nach der obigen Formel angesetzte Massenwirkungsgesetz keine Konstante, wohl aber für die theoretisch nicht zu deutende Formel

$$[K_4Fe(CN)_6'''']^4[J_2\ (\text{frei})]\ /\ [K_3Fe(CN)_6''']^2[KJ]^2 = K.$$

Im Gegensatz zu Schoch vertreten und begründen La Mer und Sandved[1236]) sowie La Mer und Friedman[1324]) den Standpunkt, daß das Gleichgewicht $2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_2$ praktisch sich nicht bemerkbar mache, sondern nur das Gleichgewicht $2\,Fe(CN)_6''' + 3\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_3'$, da fast alles Jod als J_3' vorhanden ist. La Mer und Sandved[1236]) haben ihre Untersuchungen bei 25° vornehmlich in neutralen und nur gelegentlich in sauren Lösungen ausgeführt. Sie fanden in rein wässerigen Lösungen für die Größe

$$K_c = [Fe(CN)_6'''']^2[J_3']\ /\ [Fe(CN)_6''']^2[J']^3$$

(Eckige Klammern = Konzentration) keine Konstanz, wohl aber in Übereinstimmung mit der von Brönsted (s. unter[1236]) entwickelten Theorie dann, wenn sie als Lösungsmedium eine 1- bis 2 n-KCl-Lösung wählten. In Tab. 18 ist eine Auswahl ihrer Zahlen gegeben. Es bedeutet a die Anfangskonzentration $K_3Fe(CN)_6$, b die Anfangskonzentration KJ, [KCl] die Konzentration KCl, x die Konzentration $K_4Fe(CN)_6$ und

$$K_c = [x]^2[J_3']\ /\ [a-x]^2\,[b-x-J_3']^3$$

C ist die reduzierte Menge $K_3Fe(CN)_6$ in Prozent.

Tab. 18. Gleichgewicht $2\,Fe(CN)_6'''' + J_3' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6''' + 3\,J'$ (25⁰).

a	b	[KCl]	C	$K_c \times 10^3$
0,1	0,25	—	5,5	0,637
0,1	0,20	—	4,1	0,500
0,075	0,20	—	4,3	0,430
0,075	0,20	1,0	8,9	4,52
0,075	0,15	1,05	6,8	4,45
0,1	0,25	0,80	9,8	4,26
0,075	0,20	2,0	13,1	17,11
0,075	0,20	1,0	13,6	19,33*)

Man erkennt sowohl die Änderung von K_c in rein wässeriger Lösung, wie auch die Konstanz bei konstanter KCl-Konzentration, schließlich auch in der letzten Zeile den starken Einfluß der Säure, der sich bemerkbar macht, wenn $p_H < 3{,}7$ wird.

Die Zahlen der Spalte 4 zeigen, daß in Übereinstimmung mit den analytischen Untersuchungen $Fe(CN)_6'''$ durch J' in neutraler Lösung (auch bei J'-Überschuß) nur in geringem Umfang reduziert wird. Die aus Konzentrationen (nach der klassischen Methode) berechneten Konstante K_c ergibt die auf Aktivitäten bezogene Konstante K_a nach

$$K_a = K_c \cdot K_f, \text{ wo } K_f = (f^2_{\text{Ferrocyanid}}\, f_{J_3'}) / (f^2_{\text{Ferricyanid}}\, f_{J'})$$

und f die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten sind. K_a wurde aus älteren Potentialmessungen von Linhart und anderen Daten berechnet zu

$$K_a = 0{,}199 \times 10^{-3} \text{ (bezogen auf Reaktion 2)},$$

woraus sich dann das Produkt der Aktivitätskoeffizienten $K_f = K_a/K_c$ ergibt.

In einer späteren Arbeit von La Mer und Friedman[1324]), in der das Überwiegen der J_3'-Reaktion (Gleichung 2) nochmals aufgezeigt wird, ist der Einfluß von Fremdsalzen auf das Gleichgewicht $2\,Fe(CN)_6''' + 3\,J' \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' + J_3'$ untersucht worden, wobei sich ergab, daß K_c bei Ersatz von $K^{\cdot}$ durch $Na^{\cdot}$ oder von Cl' durch NO_3' erheblichen Änderungen unterliegt, die ungefähr linear dem Neutralsalzzusatz proportional sind.

Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion $Fe(CN)_6''' + J'$.

Um die Störungen, die bei der kinetischen Untersuchung dieser Reaktion durch die Gegenreaktion auftreten könnten, auszuschalten, haben Donnan und Le Rossignol[597]) und ihre Nachfolger das Reaktionsgemisch ($K_3Fe(CN)_6 + KJ$) mit etwa $^1/_{10}$ der äquivalenten Menge $Na_2S_2O_3$ versetzt, die Zeit des Auftretens von freiem Jod bestimmt und dies solange fortgesetzt, bis $^7/_{10}$ des $K_3Fe(CN)_6$ verbraucht waren. Hierbei bleibt die Konzentration des KJ konstant. $Na_2S_2O_3$ verursacht nach Just[688]) keine Störungen.

Aus ihren Versuchen bei 34,7⁰ leiteten Donnan und Le Rossignol[597]) ab, daß die Reaktion für $Fe(CN)_6'''$ nach der zweiten, für J' nach der dritten Ordnung verlaufe. Just[688]) hat in einer sehr ausführlichen Arbeit die älteren Versuche bei mehreren Temperaturen wiederholt und experimentell bestätigt; weicht jedoch von seinen Vorgängern in der Deutung weit ab. An der Reaktion nimmt nicht das $Fe(CN)_6'''$-Ion, sondern das nicht dissoziierte $K_3Fe(CN)_6$ teil und zwar nach einer Reaktion erster Ordnung; es ist nicht entscheidbar, ob KJ oder J' an der Reaktion teilnehmen, wahrscheinlich aber die Ionen und zwar in 2. Ordnung, so daß die Gesamtreaktion nach der 3. Ordnung verläuft. Die Reaktion wird verzögert durch

*) Mit 0,01 m-HCl.

$Fe(CN)_6''''$ und OH′, dagegen beschleunigt durch CN′, F′ und H˙. Bei Benutzung von Na-Salzen wird die Geschwindigkeit herabgesetzt. Auf Grund von Potentialmessungen (s. S. A 331) nimmt Just an, daß beim Übergang von $Fe(CN)_6'''$ in $Fe(CN)_6''''$ eine Konstitutionsänderung erfolgt, die den langsamen Verlauf der Reaktion erklären würde.

Von der Tatsache der verzögernden Wirkung des $Fe(CN)_6''''$ auf die obige Reaktion ausgehend, kommt Wagner[1064a]) zu der Auffassung, daß die Primärreaktion durch

$$Fe(CN)_6''' + 2\,J' \rightarrow Fe(CN)_6'''' + J_2'$$

dargestellt wird, der sich als Folgereaktionen

$$Fe(CN)_6''' + J_2' \rightarrow Fe(CN)_6'''' + J_2 \quad \text{und} \quad Fe(CN)_6'''' + J_2' \rightarrow Fe(CN)_6''' + J_2$$

anschließen. Hieraus kommt er zu einer verwickelten Geschwindigkeitsformel, die sowohl von den Justschen wie mit den eigenen Messungen gestützt werden soll. Von Skrabal[1193]) sind die Wagnerschen Rechnungen als unzulässig abgelehnt worden.

Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion $Fe(CN)_6'''' + J_2$.

Von Saal[1209]) ist festgestellt worden, daß diese Reaktion in Gegenwart von KCl und 0,02-n-H_2SO_4 nach der 2. Ordnung verläuft; bei 14° ergab sich in 0,1-n-KCl-Lösung die Konstante $K = \sim 29$, in 1,0-n-KCl-Lösung $K = \sim 18$.

Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ durch JO_3'.

Die Oxydation von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit Jodat in schwach saurer Lösung ist von Eggert und Scharnow[951]) untersucht worden. Die Reaktion ist eine sog. „Landolt"-Reaktion (vgl. ds. Hdb. IV, 2, 549), bei welcher das Reduktionsmittel Sulfit durch Ferrocyanid ersetzt ist. Die Landolt-Reaktion ist eine Zeitreaktion und dadurch charakterisiert, daß in einem JO_3' - SO_3''-Gemisch (mit Überschuß an JO_3') nach bestimmter Zeit (Umschlagpunkt) J_2-Abscheidung stattfindet. Sie verläuft in folgenden Einzelreaktionen:

$$JO_3' + 3\,SO_3'' \rightarrow J' + 3\,SO_4'' \qquad (1)\ (\text{Geschw.-Konst. } K_1)$$

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2O + 3\,J_2 \qquad (2)\ (\text{Geschw.-Konst. } K_2)$$

$$J_2 + SO_3'' + H_2O \rightarrow SO_4'' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} \qquad (3)\ (\text{Momentanreaktion})$$

Die Jod-Ionen-Bildung erfolgt bis zum Auftreten von freiem Jod nach der Gleichung

$$t = (K_2 - K_1)^{-1} \ln(1 + (K_2 - K_1)\ x/K_1 a),$$

wobei a die der Anfangsmenge SO_3'' äquivalente, x die zur Zeit t gebildete J′-Menge ist. Beim Umschlagpunkt ist x = a, und die Gleichung geht über in

$$T = (K_2 - K_1)^{-1} \ln\ K_2/K_1,$$

Die Umschlagzeit ist also unabhängig von der SO_3''-Konzentration und der JO_3'-Konzentration umgekehrt proportional.

Im Gegensatz hierzu ist bei Verwendung von Ferrocyanid als Reduktionsmittel die 3. Teil-Reaktion mitbestimmend für die Umschlagzeit, weil der 3. Vorgang in diesem Falle umkehrbar und langsam erfolgt.

$$JO_3' + 6[Fe(CN)_6]'''' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow J' + 6[Fe(CN)_6]''' + 3\,H_2O \qquad (1)$$

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

$$J_2 + 2[Fe(CN)_6]'''' \rightleftarrows 2\,J' + 2[Fe(CN)_6]'''. \qquad (3)$$

Der 3. Vorgang verlangsamt sich in dem Maße wie die J'- und $[Fe(CN)_6]'''$-Ionen zunehmen, während die Geschwindigkeit des Vorgangs (2) mit wachsender J'-Menge zunimmt.

Während bei der JO_3'-SO_3''-Reaktion, deren Teilvorgang 3 momentan verläuft, Jodabscheidung erst stattfindet, wenn alles SO_3'' verschwunden ist, kann beim Ferrocyanid auch vor Verbrauch des Reduktionsmittels Jod auftreten, weil Vorgang 2 schneller verläuft als Vorgang 3. Es wird also beim Umschlagpunkt $x = na$, wo n ein echter Bruch ist (a = Anfangsmenge).

Aus diesen Vorstellungen ergeben sich verschiedene quantitativ prüfbare Folgerungen:

1. n ist bei verschiedenen Konzentrationen von JO_3' und $Fe(CN)_6''''$ konstant.

2. Die Geschwindigkeit der J'-Bildung bei Umschlag verhalten sich bei gleicher $(FeCN)_6''''$-Konzentration wie die JO_3'-Konzentrationen und umgekehrt.

Die Versuche haben eine angenäherte Bestätigung ergeben. Durch Messung des Leitvermögens wurde auch gezeigt, daß nach dem Umschlag alle 3 Teilreaktionen weiterlaufen, im Gegensatz zur JO_3'-SO_3''-Reaktion, bei der 1 und 3 dann beendet sind (vgl. Sanyal, Dhar[1055]).

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Teilreaktion 3 mit der früher behandelten $2 Fe(CN)_6''' + 2 J'$-Reaktion übereinstimmt, deren Untersuchungsergebnisse auch hier berücksichtigt werden müßten.

Für analytische Zwecke hat Schwicker[1301]) die Reaktion benutzt.

Oxydation von Ferrocyaniden zu Ferricyaniden.

Im Vorangegangenen sind die physikalisch-chemischen Grundlagen für den Übergang $[Fe(CN)_6]'''' \rightarrow [Fe(CN)_6]'''$ entwickelt worden. Im Folgenden sind die praktischen Methoden der Oxydation zusammengestellt. Je nach dem Zweck, dem sie dienen sollen, können sie in 2 Gruppen eingeteilt werden, 1. Oxydationen, bei denen möglichst wenig Nebenprodukte auftreten, verwendbar für präparative Zwecke, 2. quantitativ und eindeutig verlaufende Oxydationen, verwendbar für analytische Zwecke.

Oxydationsmethoden für präparative Zwecke.

Chemische Methoden.

1. Oxydation mit Chlor (Gmelin[28])) durch Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ oder durch Überleiten über gepulvertes feuchtes $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$. Vom KCl wird $K_3Fe(CN)_6$ durch fraktionierte Kristallisation befreit; s. S. B 641.

2. Oxydation mit Brom (Reichardt[206], [215]); Kassner[392])); s. S. B 528.

3. Oxydation mit PbO_2. Nach Schönbein[62]) kocht man mit PbO_2 und leitet zur Bindung des entstandenen KOH CO_2 ein; Böttger[137]) kocht mit PbO_2 und K_2CO_3. Man kann auch in schwach HCl-haltiger Lösung arbeiten (Seuberlich[288])). Kassner[391, 392, 440]) oxydiert mit einem Gemisch aus $PbO_2 + 2 CaCO_3$, dargestellt durch Erhitzen von Ca_2PbO_4 mit Soda unter Druck auf 130°, und leitet in der Kälte CO_2 ein: s. auch [1141]) u. S. B 641.

4. Oxydation mit Ca_2PbO_4 (Kassner[391, 392])).

5. Oxydation mit MnO_2 in saurer Lösung (Schönbein[62]), Reindel[139]), Seuberlich[288, 301]).

6. Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (De Haën[115]), Walker[470])); s. Analyse, S. B 621.

7. Oxydation mit Ozon durch Einwirkung auf festes[75]) oder auf gelöstes Ferrocyanid[69]). Über den quantitativen Verlauf s. Riesenfeld u. Egidius[854]), ferner F. Fischer u. Dilthey[1265]).

8. Oxydation mit Persulfat (Marshall[425]), Beck[468])). Neutrale Persulfate oxydieren Ferrocyanide in der Wärme schnell und quantitativ (Schwicker[1266])), ferner Grube[802]); in saurer Lösung wird der Komplex zerstört (Dittrich, Hassel[589])).

9. Oxydation mit Chlorkalk in saurer Lösung (Rhien[229]), Grube[802])); s. auch Davy[150c]).

10. Oxydation durch Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ in salzsaurer Lösung (Schönbein[62])), nicht in alkalischer Lösung (Bollenbach, Luchmann[700])).

11. Oxydation mit H_2O_2 in saurer Lösung[162, 391, 392, 555]).

Bei einer Reihe der genannten Methoden zeigt sich der Übelstand, daß die Lösungen noch Nebenprodukte enthalten. Man vermeidet dies besonders bei folgenden Methoden:

12. Oxydation mit Permanganat, indem man die auf etwa 80° angewärmte Suspension von $CaK_2[Fe(CN)_6]$ mit K_2CO_3 und $KMnO_4$ versetzt und CO_2 einleitet. Es resultiert nach der Gleichung

$$3CaK_2[Fe(CN)_6] + 2CO_2 + K_2CO_3 + KMnO_4 = 3K_3[Fe(CN)_6] + 3CaCO_3 + MnO_2$$

eine reine Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$[445]); siehe[1306]) und S. B 641.

13. Oxydation mit Luftsauerstoff zur Darstellung von $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$:

An und für sich ist der NH_3-Dampfdruck über dem $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ sehr gering. Selbst bei 100° ist das Gleichgewicht

$$(NH_4)_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows (NH_4)_3H[Fe(CN)_6] + NH_3$$

sehr stark nach links verschoben. Trotzdem genügt aber die geringe Gleichgewichtsverschiebung, um durch Luftsauerstoff die Oxydation nach der Gleichung

$$2(NH_4)_3H[Fe(CN)_6] + O \rightarrow 2(NH_4)_3[Fe(CN)_6] + H_2O$$

vollständig durchzuführen. Überschuß von Sauerstoff nützt nichts und Wasserstoff wirkt schädlich[1141]).

Elektrolytische Oxydation von Ferrocyanid.

Die elektrolytische Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ erfolgt nach

$$Fe(CN)_6'''' \rightarrow Fe(CN)_6''' + \ominus \text{ oder } 2K_4Fe(CN)_6 + O + H_2O \rightarrow 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH;$$

es tritt wegen Beteiligung des OH' an der Stromleitung auch an der Anode Alkali auf; gewöhnlich arbeitet man vom Beginn an mit schwach alkalischer Lösung.

Ältere qualitative Angaben über die Elektrolyse von $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen liegen vor von Porrett[15]), Schlagdenhauffen[159]) und Luckow[299]). Quantitative Messungen sind zuerst von v. Hayek[621]) ausgeführt worden.

Elektrolyse mit Diaphragma.

Grube[801, 802, 840]) hat die Verhältnisse bei der anodischen Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ ausführlich untersucht. Er fand, daß die Oxydation an allen benutzten Anodenmaterialien sehr schnell und mit praktisch derselben beträchtlichen Stromausbeute vor sich geht, wie die Tabelle 19 erkennen läßt.

Tab. 19. Elektrolytische Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$ an verschiedenen Anoden bei 18°

(An der Anode: 0,5 mol. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung; an der Kathode: 0,1 n KOH)

(A = Gesamtstromausbeute; B = % des Gesamt-$Fe(CN)_6''''$, die mit 100% Stromausbeute oxydiert werden.)

Anode	Amp./cm²	Stromausbeute		Anode	Amp./cm²	Stromausbeute	
		A%	B%			A%	B%
Ni	0,02	80,6	83,7	Cu	0,015	82,8	87,9
,,	0,015	83,1	87,8	Fe	0,015	81,1	86,0
,,	0,010	90,5	92,6	,,	0,01	91,3	93,0
,,	0,005	94,5	95,6	PbO_2	0,02	78,8	89,2
Pt	0,02	78,0	84,1	,,	0,015	84,6	93,0
,,	0,01	88,9	92,4				

Aus der Tabelle ergibt sich auch der Einfluß der Stromdichte, nämlich Zunahme der Ausbeute mit sinkender Stromdichte.

Von Brochet und Petit[615]) waren früher bei ähnlichen Versuchen mit 0,05 A/cm² wesentliche Unterschiede bei verschiedenen Anoden und auch geringere Stromausbeuten gefunden worden, nämlich an Cu 75%, an poliertem Pt 70%, an Fe, Co, Ni 40—50%, an Graphit 30%. Im Gegensatz hierzu bestätigten Brown, Henke, Miller[943]) Grubes Versuche, fanden aber auch Abhängigkeit der Ausbeute vom Anodenmaterial und die besten Ausbeuten an Graphit.

Von Schtscherbakow[1286]) ist die Oxydation unter Verwendung einer Hg-Kathode mit gutem Erfolg durchgeführt worden; es entstehen von KOH freie Lösungen; Energieverbrauch 0,5 KW.-St./1 kg $K_3Fe(CN)_6$.

Der Einfluß der Konzentration liegt in dem Sinne, daß wachsender Salzgehalt die Ausbeute steigert; der Einfluß der Temperatur ergibt sich aus der folgenden Tabelle 20 (Grube).

Tab. 20. Einfluß der Temperatur auf die elektrolytische Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$

Platinanode. — 0,02 Amp./cm² — Elektrolyt wie bei Tab. 19. (A und B haben dieselbe Bedeutung wie in Tab. 19.)

t =	18	40	50	60	70° C
A% =	78,0	83,4	86,5	74,7	70,4
B% =	84,1	91,1	93,0	84,5	77,9

Es ergibt sich also ein Temperaturoptimum bei ~ 50°; die Abnahme der Ausbeute bei höherer Temperatur ist auf die S. B 527 besprochene Zersetzung alkalischer Ferricyanidlösungen zurückzuführen.

Der Verlauf des Anodenpotentials während der Oxydation an verschiedenen Anoden ist in Fig. B 147 dargestellt. Diese Kurven entsprechen den Versuchen der Tab. 19 S. B 534. Es läßt sich erkennen, daß das zur Oxydation erforderliche Anodenpotential vom Material stark abhängt, was mit der verschiedenartigen Polarisation und Deckschichtenbildung (vgl. Polarisation, S. A 331) zusammenhängt. Abgesehen vom Pt, das praktisch nicht in Frage kommt, zeigt jedenfalls Ni das niedrigste Potential und damit für die Praxis die günstigsten Verhältnisse; es wird daher auch von Grube empfohlen.

Wenn man eine gesättigte $K_4Fe(CN)_6$-Lösung elektrolytisch oxydiert, und die Sättigung dauernd aufrecht erhält, so kristallisiert kontinuierlich an der Anode festes $K_3Fe(CN)_6$ aus (Grube[801, 802, 840]), Brown, Henke, Miller[943])).

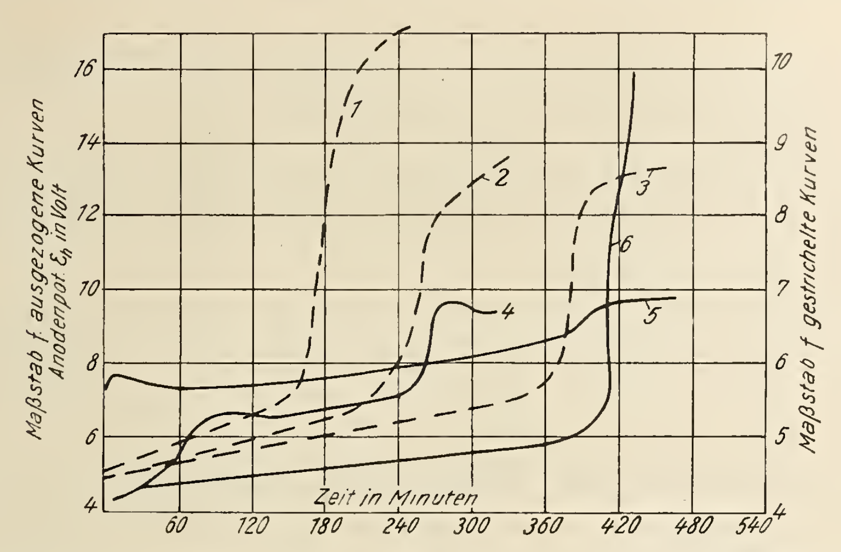


Fig. B 147. Anodenpotentiale bei Oxydation von 0,5 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösungen (18°) an verschiedenen Anoden. 1. Ni; 0,02 A/cm². — 2. Ni; 0,015 A/cm². — 3. Ni; 0,01 A/cm². — 4. PbO_2; 0,015 A/cm². — 5. Fe; 0,01 A/cm². — 6. Pt; 0,01 A/cm². (Bezifferung der Ordinaten ist durch 10 zu teilen.)

Über Versuche mit unmittelbar der Kathode anliegenden Diaphragmen s. Paweck, Hirsch[1214]).

Elektrolyse ohne Diaphragma.

Beim Arbeiten ohne Diaphragma werden ohne besondere Maßnahmen unzureichende Ausbeuten erzielt, weil an der Kathode eine Reduktion des erzeugten $Fe(CN)_6'''$ stattfindet (Brown, Henke, Miller[943])). Ebenso stellt sich bei Elektrolyse mit Wechselstrom ein von Konzentration, Temperatur und Stromdichte abhängiger Gleichgewichtszustand zwischen $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ ein [631]). Wenn man jedoch dem Gleichstrom einen Wechselstrom überlagert, so lassen sich nach Paweck, Hirsch[1214]) auch ohne Diaphragmen mit Nickelelektroden ausreichende Ausbeuten erzielen; diese Schwächung der Reduktionswirkung erklärt sich dadurch, daß der Wechselstrom die Kathode depolarisiert, aufrauht und meist auch mit einer dünnen Schicht von Nickeloxyden beschlägt. Die Schutzwirkung des Wechselstromes ist abhängig von der Frequenz und von seinem Verhältnis zum Gleichstrom. Es ist auch ohne Diaphragma möglich, nach dem Paweck-Hirsch-Verfahren unmittelbar festes $K_3Fe(CN)_6$ darzustellen.

Oxydationsmethoden für analytische Zwecke werden mit den übrigen analytischen Methoden im Zusammenhang in einem besonderen Abschnitt behandelt (s. S. B 621).

Reduktion von Ferricyaniden zu Ferrocyaniden.

Die Frage, welche Stoffe den Ferricyankomplex zum Ferrocyankomplex zu reduzieren imstande sind, wird ebenfalls durch die Größe des Potentials der betr. Reaktion entschieden. Man kann auch hier Verfahren für präparative Zwecke und für analytische Zwecke voneinander trennen mit dem Unterschied jedoch, daß die

Ferricyanide hier im allgemeinen nicht direkt zur Darstellung von Ferrocyaniden Verwendung finden, sondern durch ihren Übergang in Ferrocyanide als starke Oxydationsmittel wirken.

Reduktionsmethoden für präparative Zwecke.

H_2 in neutraler oder alkalischer Lösung wirkt nicht reduzierend (Wallace[111]), G. Mc Phail Smith[806]), Wanklyn, Cooper[406])).

In Gegenwart von Pt findet die Reduktion statt (Gladstone, Tribe[276])), besonders bei Anwendung von Pt-mohr (Gall, Manchot[1071]), Cooke[372])); ebenso wirkt der in Pd absorbierte H (Graham[177, 210])) und kolloider Palladiumwasserstoff (Paal, Amberger[645])) reduzierend, auch das kathodisch mit H beladene Eisen (Richards, Behr[678])).

Die weniger edlen Metalle reduzieren $Fe(CN)_6'''$ zu $Fe(CN)_6''''$ in saurer Lösung (indirekt durch naszierenden H_2) aber z. T. auch in neutraler und alkalischer Lösung; so wirken z. B. Na-amalgam, Mg, Zn, Cd, Al, Fe, Ni. Es liegt eine große Zahl älterer Angaben über die Reduktionswirkung von Metallen vor von Hünefeld[40]), Schönbein[62]), Wallace[111]), Löwe[122]), Weltzien[173]), Gintl[184]), Böttger[228]), Eder[249, 254]), Prud'homme[410]), Namias[449]), Faktor[636]); neuere Untersuchungen sind ausgeführt von Mc Phail Smith[806]) und Mc Cay, Anderson[962]). Die Angaben sind z. T. widersprechend, was auf Unterschiede der Versuchsbedingungen zurückzuführen sein dürfte.

Von der reinen Reduktionswirkung der Metalle zu unterscheiden sind die Reaktionen mit komplexbildenden edleren Metallen (Ag, Hg, Cu), die recht verwickelt verlaufen ([254, 449, 806])); vgl. hierzu chemisches Verhalten von $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$.

Oxydierbare anorganische Verbindungen der verschiedensten Art führen in neutraler oder saurer Lösung $Fe(CN)_6'''$ in $Fe(CN)_6''''$ über: z. B. H_2S [28, 59, 62, 71, 74, 673]), Na_2S [104]), S_2O_3'' in der Hitze [145, 122]) nicht in der Kälte [643]), SO_3'' bei Erwärmen [59, 62]) nicht in der Kälte [452, 643]), S_2O_4'' [452, 643, 941]), N_2H_4 [1068a]), PH_3, AsH_3 [62]) usw. Die Reaktion mit HJ ist bereits ausführlich besprochen S. B 528; Reaktion mit HNO_3 s. S. B 607; Oxydation von $H_2N_2O_4$ s. Cambi[1304]).

Alkalische $Fe(CN)_6'''$-Lösungen sind starke Oxydationsmittel (vgl. S. B 526); sie werden daher sehr leicht reduziert. Die Reduktion von $Fe(CN)_6'''$ durch Cyanid, welche beim Eindampfen alkalischer $Fe(CN)_6'''$-Lösung eintritt, ist S. B 527 näher besprochen, vgl. auch Bloxam[313]) und Hess[1018]).

H_2O_2 [391, 401, 430, 559, 586]) und BaO_2 [399]) reduzieren in der Kälte lebhaft unter O_2-Entwicklung (Darstellung von O_2 im Laboratorium); über die dabei auftretenden Zwischenprodukte s. [872, 916]).

PbO wird zu PbO_2, MnO zu MnO_2, Cr_2O_3 zu CrO_3 [70]), Stickoxyd zu Salpetersäure, Phosphor zu Phosphorsäure und selbst Schwefel zu Schwefelsäure [70, 116]) oxydiert.

Alkalische Ferricyanidlösung spielt als sehr starkes Oxydationsmittel in der organischen Chemie eine bedeutende Rolle (Noyes[314, 343, 346, 375, 388])). Alkohol, Oxalsäure [70]), Zucker [496]), Stärke, Papier [116]), Indigo [77]), Aldehyde [1243]) werden oxydiert. Die Oxydation von Harnsäure zu Allantoin wird zur quantitativen Bestimmung von Harnsäure angewandt. Die oxydierende Wirkung auf Anthrachinon-Derivate wurde eingehend von Scholl und dessen Mitarbeitern studiert ([902, 918, 1017, 1046]).

Reduktion von Ferricyaniden für Analyse s. S. B 622.

Allgemeine Übersicht über Ferrihexacyanide.

Geschichtliches s. S. B 466.

Bildung und Darstellung. Eine unmittelbare Bildung von Ferricyanid etwa aus $Fe(OH)_3$ (oder Ferrisalz) und HCN oder KCN erfolgt nicht (Gmelin[28]); sie tritt jedoch quantitativ ein, wenn man das einfache Ferrisalz durch Ammoniumphosphat in lösliches komplexes Ferriphosphat überführt und nach Zusatz von KCN einige Minuten kocht (Rupp[1359a]). Über den Verlauf der Einwirkung von HCN auf $Fe(OH)_3$ siehe Wedekind, Fischer[1171]) und S. B 249.

Über die Gewinnung von Ferri- aus Ferrocyaniden durch Oxydation ist im vorigen Abschnitt berichtet worden; über die technischen Darstellungsmethoden s. S. B 641. In einzelnen Fällen geht man zur Herstellung von Ferricyaniden von der freien Säure aus. Die wenig löslichen Verbindungen werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Physikalische Eigenschaften der festen Salze.

Hydrate, Kristallisation, Isomorphie. Die Ferricyanide der Alkalimetalle kristallisieren mit wenig, die der Erdalkalimetalle mit viel Wasser.

Kristallwassergehalt löslicher Ferricyanide.

Ferricyanid von:	Li	Na	K	NH_4	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
Zahl der H_2O-Mole:	4	2	0	3	0	0	17,5 u. 10	12 (10)	14	20

Von diesen Salzen sind kristallographisch und röntgenographisch nur K- und Cs-Salz in Beziehung zu dem interessanten Isomorphismus mit $K_3[Mn(CN)_6]$, $K_3[Cr(CN)_6]$ untersucht worden. $K_3[Fe(CN)_6]$ ist an sich monoklin, aber pseudorhombisch, und seine Struktur ist der der entsprechenden rhombischen Cr- und Mn-Salze sehr ähnlich. Dagegen hat das $Cs_3[Fe(CN)_6]$ vermutlich infolge des großen Atomvolumens von Cäsium eine vom K-Salz abweichende Struktur.

Farbe: Die löslichen und kristallisierenden Alkali- und Erdalkalisalze haben im festen Zustande alle die gleiche rubinrote Farbe („Rotes“ Blutlaugensalz). Die Schwermetallferricyanide dagegen sind meist gelb-rote oder braune amorphe Niederschläge.

Magnetismus: Die Ferricyanide sind paramagnetisch (Plücker[98a]), Grailich, v. Lang[136]) Wiesner[164]), Wiedemann[255])), in Übereinstimmung mit den S. B 472 besprochenen theoretischen Vorstellungen.

Löslichkeit: Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht, die Schwermetallferricyanide — mit einigen Ausnahmen — dagegen schwer löslich.

Physikalische Eigenschaften der Lösungen.

Hydratation. Aus der Löslichkeit von Essigester in wäßrigen Lösungen des Kaliumsalzes berechneten Glasstone, Dimond und Jones[1146]) eine „Hydratationszahl“ des $[Fe(CN)_6]'''$, die ein Maß des Hydratationseffektes sein soll.

Molekelgröße, Dissoziation. Aus den bei den einzelnen Salzen mitgeteilten Werten für Gefrierpunkte, elektrisches Leitvermögen und osmotischen Druck der Lösungen ergibt sich, daß $H_3Fe(CN)_6$ eine dreibasische Säure ist, die selbst, ebenso wie ihre Alkalisalze in verdünnter Lösung in 4 Ionen dissoziiert (Walden[356]).

Oberflächenspannung der Lösungen s. S. B 546.

Sorption des $Fe(CN)_6'''$-ions an Kolloide und feste Stoffe, s. S. B 636 (Kolloidchemie).

Farbe und Lichtabsorption. Die Lösungen der Ferricyanide mit farblosem Kation sind hell- bis tiefgelb gefärbt; die Färbung kommt dem $Fe(CN)_6'''$-ion zu. Das violette und ultraviolette Absorptionsspektrum zeigt drei deutliche Absorptionsmaxima (s. unten) und ist vielfach gemessen.

Die Lage der Maxima und Minima stimmt bei allen Messungen einigermaßen überein, wie die Tabelle 21 erkennen läßt.

Tab. 21. Wellenlängen (mμ) der Absorptionsmaxima und -minima von $K_3Fe(CN)_6$.

	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Piutti[774])	408	360	303	274	260	244
Lifschitz, Rosenbohm[944])	416	360	308	278	263	238
Jimori[1160])	414	374	304	278	250	(230)
Getman[1225])	405	349	303,5	273,4	260,5	243,1
Cambi, Szegö[1166, 1167])	410	357	301	274	258	240
Samuel[1349])	413,5	352	303	275	255	240

Diese Zahlen sind aus den Originalkurven entnommen, wegen des kleinen Maßstabes aber nur angenähert richtig.

Die von Samuel[1349]) und Getman[1225]) mitgeteilten Kurven sind in den Fig. B 148 und B 149 dargestellt (ältere Messungen von Getman[948]) sind fortgelassen); weitere Absorptionskurven von Cambi und Szegö[1166, 1167]) sowie Jimori[1160]) findet man in Fig. B 158 S. B 595 und in Fig. B 156, S. B 588. Während die Kurven von Samuel, Cambi und Szegö und Getman im allgemeinen Verlauf und auch in den

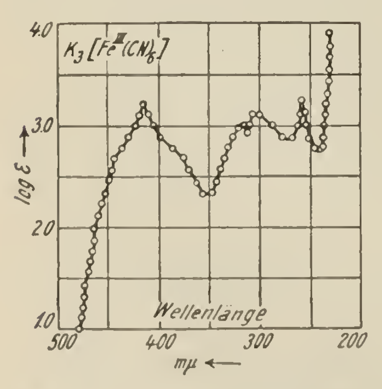


Fig. B 148. Extinktionskoeffizienten von $Fe(CN)_6'''$ nach [1349]).

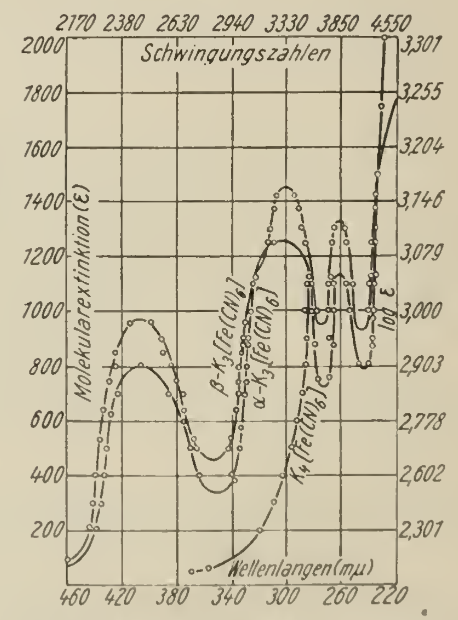


Fig. B 149. Molekularextinktion von $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$ nach [1225]) (über Bedeutung von α und β s. Text).

Absolutwerten leidlich übereinstimmen, zeigen Jimoris Zahlen ziemliche Abweichungen; die außerdem noch vorhandenen Messungen von Lifschitz und Rosenbohm[944]) sowie von Piutti[774]) (Figuren im Original) nähern sich einander, weichen aber von den obigen Werten stark ab. Bemerkenswert ist, daß Samuel[1349]) neben dem Hauptmaximum bei 303 mμ noch ein Nebenmaximum bei 320 mμ findet. In der Fig. B 149 (Getman) ist neben der Kurve für $K_3Fe(CN)_6$ noch die Kurve von sogenanntem β-$K_3Fe(CN)_6$ angegeben, dessen Existenz höchst zweifelhaft ist; vgl. hierüber „Allgemeine Einleitung", S. B 469.

Elektrisches Leitvermögen. Die vorliegenden Messungen sowie die daraus nach der klassischen Theorie sich ergebenden Folgerungen über Dissoziationsgrad usw. sind bei den einzelnen Verbindungen angeführt.

Leitfähigkeit nach der neueren Theorie der Elektrolyte:

Bei Li, K, Ca, Ba-Ferricyaniden konnten analoge Abweichungen vom Ohmschen Gesetz für höhere Spannungen und größere Frequenzen festgestellt werden wie bei den Ferrocyaniden (Wien[1218]), Rieckhoff[1277])); s. S. B 474 wo die Begriffe und Abkürzungen erklärt worden sind.

Tab. 22. Spannungs- und Dispersionseffekt bei Ferricyaniden.

$\varkappa = 0{,}0001\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$, t = 18°	$\Delta\lambda_{Sp}$ %, 10000 V/cm	$\Delta\lambda_D$ %, $3\cdot10^8$ Hertz
$K_3[Fe(CN)_6]$	0,42	5,1
$Ba_3[Fe(CN)_6]_2$	2,0	19

Auch hier herrscht insofern Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, als der Grenzwert $\Delta\lambda_g$, dem der Spannungseffekt zustrebt, für eine gegebene Konzentration gleich ist der Abweichung $\Delta\lambda_c$ zwischen den Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und bei der gegebenen Konzentration, wenn man alle störenden Nebenerscheinungen (Hydrolyse) eliminiert. Die Größen $\Delta\lambda$ sind in den Tabellen 22 und 23 in % der ursprünglichen Leitfähigkeit angegeben.

Tab. 23. Vergleich von Grenz- und Konzentrationseffekt (Wien[1285])).

	Konzentr. $\times 10^4$ Mol/l	Leitfähigk. $\varkappa$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$	Grenzeffekt $\Delta\lambda_g$ %	Konz.effekt $\Delta\lambda_c$ %
$K_3[Fe(CN)]_6$	1,5	0,000023	2,5	2,1
	3,1	0,000046	3,2	3,0
	6,4	0,000092	4,3	4,3
$Li_3[Fe(CN)_6]$	1,9	0,000023	2,7	2,4
	3,7	0,000046	3,7	3,6
	7,5	0,000092	5,5	4,9
$Ba_3[Fe(CN)_6]_2$	1,6	0,000023	6,2	7,0
	3,3	0,000046	10,3	10,4
	7,2	0,000092	14,2	15,0

Weitere Messungen von *Leitvermögen* und *Dielektrizitätskonstante* an $Ba_3[Fe(CN)_6]_2$ die Übereinstimmung mit der Theorie ergaben, s. bei Wien[1355]); s. a. [1338]).

Beweglichkeit des $[Fe(CN)_6]'''$-Ions. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von Walden[356]) und Hölzl[1316]) bei 25° ergibt sich aus $\lambda_\infty = 173$ oder 173,6 im Mittel: $l_{1/3\,[Fe(CN)_6]'''} = 98{,}6\ Ohm^{-1}$ (25°) $[l_{K^\cdot} = 74{,}7]$. Der Wert ist analog wie beim $[Fe(CN)_6]''''$-Ion größer als der Wert für $l_{1/3\,Fe^{\cdots}} = 68{,}4\ Ohm^{-1}$ [1316]). Über den Vergleich mit den Beweglichkeiten der übrigen Eisencyankomplexe siehe S. B 596.

Thermochemische Daten: Grundlegend für die Berechnung der thermochemischen Daten der Ferricyanide ist die Reaktion:

$$H_4[Fe(CN)_6]_{aq} + Br_{aq} \rightarrow H_3[Fe(CN)_6]_{aq} + HBr + 2{,}2 \text{ k cal},$$

die, wie alle übrigen, von Joannis[305, 306, 309, 310]) kalorimetrisch gemessen wurde. Aus Joannis Daten hat später Berthelot[498]) die unten mitgeteilten Zahlen abgeleitet, die gegen Joannis Originalzahlen geringe Unterschiede aufweisen, wahrscheinlich infolge eines abgeänderten Wertes für die Bildungswärme von $(CN)_2$.

Bildungswärmen:

$$Fe + 1{,}5\,H_2 + 6C + 3N_2 + H_2O = H_3[Fe(CN)_6]_{aq} \quad -147{,}5 \text{ kcal}$$
$$Fe + 1{,}5\,H_2 + 3(CN)_2 + H_2O = H_3[Fe(CN)_6]_{aq} \quad +74{,}2 \text{ kcal}$$
$$Fe + 3K + 6C + 3N_2 = K_3[Fe(CN)_6]_{fest} \quad +54{,}75 \text{ kcal}$$
$$Fe + 3K + 6C + 3N_2 + H_2O = K_3[Fe(CN)_6]_{aq} \quad +40{,}35 \text{ kcal}$$
$$Fe + 3K + 3(CN)_2 = K_3[Fe(CN)_6]_{fest} \quad +276{,}45 \text{ kcal}$$
$$Fe + 3K + 3(CN)_2 + H_2O = K_3[Fe(CN)_6]_{aq} \quad +262{,}1 \text{ kcal.}$$

Neutralisationswärmen:

$$H_3[Fe(CN)_6]_{aq} + 3KOH_{aq} = K_3[Fe(CN)_6]_{aq} + 43{,}5 \text{ kcal} = 3 \times 14{,}5 \text{ kcal.}$$

Lösungswärme:

$$K_3Fe(CN)_{6fest} + 400\,H_2O = K_3[Fe(CN)_6]_{aq} + 14{,}4 \text{ kcal.}$$

Chemisches Verhalten der festen Salze.

Thermischer Zerfall. Beim Erhitzen auf 180° — schneller bei 230° — färben sich K- und Tl-Ferricyanid grün, wobei bereits ein geringer CN-Verlust stattfindet, den Cuttica[990a]) durch Pentacyanidbildung deutet. Bei höherer Temperatur erfolgt der Zerfall der Ferricyanide in ganz ähnlicher Weise wie bei den Ferrocyaniden (Gmelin[28]), Cuttica[990a])); nach Hackspill und Pinck[1357]) enthält das beim Erhitzen im Vakuum entweichende Gas neben N_2 bei 300—400°: 85% $(CN)_2$, bei 400—500°: 26% $(CN)_2$, und bei 600°, wo die Zersetzung vollständig ist, tritt nur N_2 auf (vgl. auch Ferrocyanid. S. B 502).

Verhalten gegen Schwefelsäure. $K_3Fe(CN)_6$ verhält sich beim Erhitzen mit H_2SO_4 verschiedener Konzentration nach den Untersuchungen von Bassett und Corbet[1067]) ganz ähnlich wie $K_4Fe(CN)_6$, vgl. S. B 476; doch besteht natürlich darin ein Unterschied, daß primär nicht $Fe^{\cdot\cdot}$ sondern $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gebildet wird, welches — bei Anwendung starker Säure — durch die bei Hydrolyse von HCN gebildete HCOOH (nicht durch CO!) reduziert wird, wobei dann CO_2 auftritt. Die Tabelle 24 läßt erkennen, in welcher Weise die gasförmigen Reaktionsprodukte sich mit der Konzentration der Säure ändern.

Tab. 24. Verteilung der C-Atome bei Hydrolyse von 2 Molen $K_3Fe(CN)_6$ durch Kochen mit Schwefelsäure (mit a Gew. % H_2SO_4) nach Bassett, Corbet[1067]).

H_2SO_4 a %	Reaktionsprodukte (Molekelnzahl)			H_2SO_4 a %	Reaktionsprodukte (Molekelnzahl)		
	CO	CO_2	HCN		CO	CO_2	HCN
30,5			11,1	60—61	9—10,5	0,8	0,5
40			10,7	70	10,3	0,85	—
47—48	5,5		5,1	80	10,7	1,12	—
56,4	8,4		3,6				

Chemische Reaktionen der gelösten Salze.

Die Lösungen der Ferricyanide geben die Reaktionen des Ferricyan-Ions, welche im Abschnitt über analytische Chemie (S. B 619) behandelt werden.

Die übrigen Reaktionen der Ferricyanide können in 3 Gruppen geteilt werden:

1. Reaktionen, welche das Oxydationsvermögen der Salze dartun;
2. Reaktionen, bei denen Pentacyanverbindungen gebildet werden;
3. Reaktionen, bei denen das Ferricyanid weiter oxydiert wird (Berlinergrün).

Zu 1. Die Reaktionen, bei denen Ferricyanid oxydierend wirkt und selbst reduziert wird, sind S. B 535ff. beschrieben.

Zu 2. Bei gemäßigten Einwirkungen wird eine der 6 Cyangruppen aus dem Komplex abgespalten und durch eine andere Gruppe ersetzt, wie besonders aus den Arbeiten von Schwarzkopf[757]), Baudisch[994]) und Jimori[1160]) hervorgeht. Die Bildung von Aquopentacyaniden ist zu beobachten bei Einwirkung von Licht, Wärme und in Gegenwart von Säuren (Jimori). Bei der Reaktion von Ferricyaniden mit Salpetersäure werden die Nitroprussid-Verbindungen gebildet (s. S. B 607), durch CO entstehen Carbonylpentacyanide, S. B 602. Näheres s. bei Photochemie S. B 587 und bei Pentacyanverbindungen S. B 584ff.

Zu 3. Durch Einwirkung von starken Oxydationsmitteln wie Chlor entstehen grüne Produkte (Berlinergrün) komplizierter Zusammensetzung (s. S. B 576) oder es findet völlige Zerstörung des Komplexes statt.

Doppelsalzbildung: Die Neigung zu Bildung von Doppelsalzen ist bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei den Ferrocyaniden. Bei der Herstellung der Schwermetallferricyanide durch doppelte Umsetzung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ werden im Gegensatz zum Ferrocyanid vielfach alkalifreie Niederschläge erhalten (Kolthoff[1000])).

Konstitution: Die Gründe für die Auffassung der Ferricyanide als Salze der komplexen Ferricyanwasserstoffsäure sind bereits S. B 467 dargelegt. Bei den Schwermetallferricyaniden liegen nach Reihlen und v. Kummer[1283]) analog wie bei den Ferrocyaniden z. T. mehrkernige Komplexe vor.

Ein Hinweis hierauf ergab sich daraus, daß die molare Leitfähigkeit von $[Fe^{III}(CN)_6Pb](H_2O)_2Tl$ und $[Fe^{III}(CN)_6Pb](H_2O)_2Cs$ mit zunehmender Verdünnung anomal stark ansteigt.

Tab. 25. Molare Leitfähigkeit μ nach Reihlen und v. Kummer[1283]).

	V = 64	128	256	512	1024	2048
$CsPbFe(CN)_6$ μ_{18°	= —	—	245	274	305	337
$TlPbFe(CN)_6$ μ_{18°	= 196	217	240	266	299	340

Es folgt hieraus, daß das Komplexsalz in konzentrierter Lösung nur in die Ionen $[Fe(CN)_6Pb]'$ und $Tl^{\cdot}$ bzw. $Cs^{\cdot}$ zerfällt und erst bei größerer Verdünnung in $[Fe(CN)_6]'''$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$.

Physiologisches Verhalten. $K_3Fe(CN)_6$ ist verhältnismäßig ungiftig, selbst in größeren Dosen oder subkutan (siehe jedoch Letheby[87])). In einer erwärmten oder stark sauren oder belichteten Lösung kann toxisch wirkende Blausäure entstehen (Ganassini[641, 639])). $K_3Fe(CN)_6$ hindert die Gerinnung des Blutes (Larguier des Bancels[695])); es erzeugt im Blut Methämoglobin (Lewin, Gifte [1929][502])) und wird deshalb zur Bestimmung des Sauerstoffbindungsvermögens von Blut verwendet (HoppeSeyler-Thierfelder: Physiol.- und Patholog.-Chem. Analyse [9. Auflage] 1924, S. 814, Masuda[1084]), v. Zeynek[529])).

Die einzelnen Ferrihexacyanide.

Ferricyanid. Das einfache Ferricyanid der Formel $Fe(CN)_3$ ist bisher noch nicht dargestellt worden, weder auf trockenem noch auf nassem Wege (Proust[9]). Über die thermische Zersetzung von $H_3Fe(CN)_6$ und $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ scheint nichts bekannt zu sein. Wässrige Lösungen von Ferrisalzen geben auf Zusatz von KCN-Lösungen nur $Fe(OH)_3$ (Hofmann u. a.[687]). Beim Kochen von KCN-Lösungen mit $Fe(OH)_3$ entsteht etwas Ferricyankalium, außerdem ist aber auch Ferrocyan-Ion nachweisbar (Gmelin[28]), so daß anzunehmen ist, daß der Vorgang unter teilweiser Oxydation des CN-Ions (s. S. B 527) verläuft. Auch durch Umsetzung von Ferriäthylat mit einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Blausäure konnte $Fe(CN)_3$ nicht erhalten werden (Hantzsch und Desch[565]).

Über die Darstellung und Existenz eines polymeren Ferricyanids der Formel $Fe_2(CN)_6$ siehe S. B 577).

Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3[Fe(CN)_6]$. Die Säure ist erstmalig bereits vom Entdecker des roten Blutlaugensalzes, von Gmelin[28]) dargestellt worden.

Darstellung: Eine unmittelbare Oxydation des festen $H_4Fe(CN)_6$ zu $H_3Fe(CN)_6$ scheint nicht beobachtet zu sein. Wässrige Lösungen von $H_3Fe(CN)_6$ erhält man

1. durch Oxydation von $H_4Fe(CN)_6$-Lösungen z. B. mit Brom; die Lösung enthält dann aber HBr (Joannis[305]);

2. aus dem Bleisalz und H_2SO_4 (Gmelin[28]), Posselt[59]); oder aus dem Bariumsalz und H_2SO_4. Schuler[270]), Joannis[305]), Rammelsberg[389]), Müller, Diefenthäler[729]) haben nachgewiesen, daß aus $K_3Fe(CN)_6$ und $Pb(NO_3)_2$ nicht $Pb_3(Fe(CN)_6)_2$, wie Gmelin angenommen hatte, sondern Doppelsalze entstehen (vgl. S. B 552), deren Umsetzung mit H_2SO_4 unreine Lösungen geben muß. Bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung erhielt Gmelin braungelbe Kristalle der Säure, die nach Šafařik[160]) K enthalten;

3. aus dem Silbersalz und HCl (Rammelsberg[389]), Fischer, Müller[545]), E. Müller[754]); Joannis[305]) hatte mit diesem Verfahren keinen Erfolg;

4. aus dem K-Salz und Weinsäure (Wehrlin[240])) oder H_2SiF_6 (E. Müller[896]).

5. Eine konzentrierte Lösung von $H_3Fe(CN)_6$, welche unmittelbar Kristalle ausscheidet, erhält man durch Versetzen einer gesättigten $K_3Fe(CN)_6$-Lösung mit dem 2—3fachen Volumen rauchender HCl (Šafařik[160]), Wagener, Tollens[655]). Auch dieses Produkt soll nach Joannis[305]) und Rammelsberg[389]) unrein sein. Cumming und Brown[1080]) versetzen 40 ccm rauchende HCl mit 40 ccm ges. $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, lassen bei 0° stehen, filtrieren KCl ab und schütteln mit 70 ccm Äther (s. hierzu v. Baeyer, Villiger[517]). Die braune Mittelschicht gibt im Vakuum citronengelbe Platten (Ätherverbindung von $H_3Fe(CN)_6$), bei weiterem Ätherentzug schokoladefarbige Masse von $H_3Fe(CN)_6$.

Eigenschaften: Die bräunlichgelben oder braungrünen Nadeln sind von herbsäuerlichem Geschmack[28]), leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung reagiert sauer[28]) und zersetzt sich beim längeren Stehen, nach Šafařik[160]) jedoch nicht so schnell wie die wässrige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure. Löslich in Alkohol und unlöslich in Äther[160]).

Auf Grund der Reaktion

$$H_4[Fe(CN)_6]_{aq} + Br_{aq} \rightarrow H_3[Fe(CN)_6] + HBr + 2.2\,kcal$$

folgt als

Bildungswärme: $Fe + 6\,C + 3\,N_2 + 1^1/_2\,H_2 + aq = H_3[Fe(CN)_6]_{aq}$ — 147,5 kcal (Joannis[305]). Beim Stehen, schneller beim Kochen, scheidet sich aus der Lösung ein grüner Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe(CN)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ (Posselt[59]) ab, während HCN entweicht (s. ferner [160]).

Ester der Ferricyanwasserstoffsäure.

Ester dieser Säure sind noch nicht beschrieben worden. Versuche zur Darstellung des Methylesters aus Silberferricyanid und Jodmethyl haben ergeben, daß hierbei Silberferricyanid zunächst reduziert wird (Hartley[789]). (S. B 485.) Aus abs. alkoholischer Lösung von $H_3Fe(CN)_6$ oder aus der Suspension von $K_3Fe(CN)_6$ in Alkohol bilden sich beim Einleiten von HCl kristallisierte, sehr zersetzliche Verbindungen, die wahrscheinlich der analog entstehenden Ferrocyanverbindung entsprechen (S. B 485, Freund[371]).

Verbindungen der Ferricyanwasserstoffsäure mit organischen basischen Stoffen.

Ebenso wie mit Ferrocyanwasserstoffsäure ist auch eine große Reihe von Verbindungen aus Ferricyanwasserstoffsäure und organischen Basen hergestellt worden, welche z. Tl. sehr charakteristisch kristallisieren und deren Eisengehaltsbestimmung zur Prüfung auf Reinheit der betreffenden Basen verwendet werden kann.

Es sei folgende Literatur angeführt: Heintzel[181]), Bernheimer[285]), Wurster, Roser[286]), Beckurts[316]), Plugge[364]), Cahours, Etard[298]), Weißenberger[790a]), Cumming[1011, 1044]), Cumming, Brown[1080, 1249]), Verkade[898]).

Die Bildung von Additionsverbindungen mit Stoffen, welche basischen Sauerstoff enthalten, und zwar mit Aethern, Alkoholen, Estern, Aldehyden, Ketonen ist von Baeyer und Villiger[547]) in zahlreichen Fällen erwiesen worden.

Salze der Ferricyanwasserstoffsäure.

Lithiumferricyanid, $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$. Die orangegelbe Lösung aus dem Silbersalz und LiCl liefert beim Eindampfen gelbe Kristalle, welche etwas schwerer löslich sind als das entsprechende Ferrocyanid. Es löst sich auch in Alkohol (Meyer[961]).

Über Leitfähigkeitsänderungen in starken elektr. Feldern s. S. B 539.

Natriumferricyanid, $Na_3[Fe(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ (Cumming, Good[1125]); nach Bette[45]) 1 H_2O; nach Rammelsberg s. u. [781]): 1,5 H_2O). Erstmalig von Bette[45]) dargestellt durch Oxydation von $Na_4[Fe(CN)_6]$ mit Chlor. Es kristallisiert aus der konc. Lösung in rubinroten Säulen; leicht in Wasser löslich, auch in wässerigem Alkohol (Bette[45]), Cumming, Good[1125]). Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft verwittert oder zerfließt es (Reindel[139]).

Äquivalentleitfähigkeit bei 5° nach Hölzl[1336]) in $Ohm^{-1}\,cm^2$

V =	32	64	128	256	512	1024	∞ Lit./Aeq.
λ =	67,3	72,8	77,5	81,4	84,2	86,9	92 $Ohm^{-1}\,cm^2$

(λ_∞ berechnet nach Walden s. S. B 490.)

Kaliumferricyanid, (Rotes Blutlaugensalz) $K_3[Fe(CN)_6]$.

Historisches: s. S. B 466. — Über angebliche *Isomerie* vgl. S. B 469.

Zur ***Darstellung*** im Laboratorium benutzt man die S. B 532 angegebenen Verfahren oder die elektrolytische Oxydation. (S. S. B 533.) Zu dem Gmelinschen Verfahren ist zu bemerken, daß die Zugabe von zuviel Chlor eine Zerstörung des Ferricyankomplexes bewirkt, indem sich ein grüner Körper ausscheidet, von dem sich dann das Ferricyanid schwer trennen läßt. Nach Posselt[59]) vermeidet man dies durch tropfenweisen Zusatz von KOH, wodurch der grüne Stoff in $Fe(OH)_3$ übergeführt wird. Technische Darstellung s. S. B 641.

Kristallform und -optik. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert das Salz wasserfrei in dunkelroten, glänzenden und durchsichtigen Kristallen, welche nach Gmelin[28]), Schabus[98]) und Handl[131]) rhombisch, nach Kopp[91a]), Marignac (mitgeteilt von Des Cloizeaux[185])) jedoch monoklin-prismatisch sind. Es ist auch in hyazinthroten Nadeln erhalten worden, vgl. [1160]). Beim Zerreiben entsteht ein goldgelbes Pulver[28]). Kristallmessungen nach Marignac-Des Cloizeaux[185]): a : b : c = 1,2876 : 1 : 0,8012, $\beta = 90^0\ 6'$; Spaltbarkeit nach (100) vollkommen. Nach Hettich und Schleede[1259]) ist $K_3Fe(CN)_6$ piezoelektrisch nicht erregbar und gehört daher in Übereinstimmung mit der Winkelmessung zur Kristallklasse C_{2h}. Die optischen Eigenschaften (Schrauf[146])) lassen den monoklinen Charakter deutlicher hervortreten. Doppelbrechung positiv und ziemlich stark.

Brechungsindizes und Achsenwinkel (Schrauf[146])).

	α	β	γ	2 V	2 E
Für die rote B-Linie	1,5591	1,5615	1,5759	44°38,5′	72°45′
Für die gelbe D-Linie	1,5660	1,5689	1,5831	49°10′	81°29′

Die Kristalle zeigen Pleochroismus (Beer[99a]), Schabus[98])); nach v. Lang[129]) in der Achse 𝔞 orange, in 𝔟 hyazinth- bis kirschrot, in 𝔠 kirschrot.

Nach v. Tveten[881]) wird bei Kristallisation im Magnetfeld die Kristalltracht geändert. Paramagnetismus in Abhängigkeit von der Richtung[136]). Das nach seinem Achsenwinkel $\beta = 90^0\ 6'$ pseudorhombische $K_3Fe(CN)_6$ ist isomorph mit den rhombischen Kristallen von $K_3Co(CN)_6$, $K_3Mn(CN)_6$, $K_3Cr(CN)_6$, $K_3Ir(CN)_6$ (Handl[131]), Gottfried, Nagelschmidt[1315])); Messungen von $K_3(Fe, Co)(CN)_6$-Mischkristallen bei v. Lang[157a]).

Kristallstruktur. Die Kantenlängen des Elementarbereiches wurden von Gottfried und Nagelschmidt[1315, 1351]) durch Drehkristallaufnahmen zu a = 13,42; b = 10,40; c = 8,38 ÅE gefunden. Achsenverhältnis auf Grund dieser Messungen: a : b : c = 1,290 : 1 : 0,806. Anzahl der Molekeln in der Elementarzelle 4; die rhombische Pseudosymmetrie kommt röntgenographisch darin zum Ausdruck, daß nur bei einigen hoch indizierten Netzebenen Unterschiede in der Stärke des Beugungsvermögens gegenüber einer entsprechenden rhombischen Raumgruppe auftreten, die auf monokline Symmetrie schließen lassen. Da die dem Ferricyankalium isomorphen Salze bei den gleichen Untersuchungen sich als rhombisch erwiesen haben, liegt hier der beachtenswerte Fall vor, daß es Verbindungen gibt, die trotz verschiedener Symmetrie strukturell den anscheinend gleichen Aufbau haben.

Sarkar[1130]) hatte einige Jahre früher bereits Laueaufnahmen von $K_3[Fe(CN)_6]$ gemacht, ohne jedoch Kantenlängen anzugeben. Siehe hierzu[1315]).

Dichte: Die für die Dichte angegebenen Werte differieren zum Teil erheblich. Im folgenden ist eine Zusammenstellung gegeben:

d =	1,8004	Schabus[98]	d^{17^0} =	1,8109	Dewar[635]
	1,845	Wallace[111, 116]		1,822	Oxley[751]
	1,849	Schiff[144]	d^{25^0}	1,851	Jimori[1160]
	1,817	Buignet[147]	$d^{25^0}/_{4^0}$	1,858	Biltz[1202]
	1,849—1,861	Schröder[232]	d^{-188^0}	1,8944	Dewar[635]

Der zuverlässigste Wert dürfte der von Biltz bei 25° ermittelte sein.

Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 17° und —188° = 224 × 10^{-6} (Dewar[635]).

Mittlere spezifische Wärme zwischen 15 und 46° 0,233 (Kopp[166b]).

Härte wurde abhängig von der Ritzrichtung zwischen 2,9 und 6,7 gefunden[99, 3b]. Nach einer älteren Messung = 2,5 (Schabus[98]).

Magnetismus: Kaliumferricyanid ist paramagnetisch (Plücker[98a]), Wiesner[164]), Wiedemann[255])). Die magnetische Massen-Suszeptibilität des festen Salzes ist nach älteren Messungen: + 9,0 × 10^{-6} (Meslin[634, 649])), + 9,3 × 10^{-6} (Oxley[751])). Siehe ferner Grailich und Lang[136]).

Die neueren Messungen (an festem Salz) sind durchgehend niedriger und untereinander in befriedigender Übereinstimmung

t = 21°	7,08 × 10^{-6}	Ishiwara[853]	20°	6,97 × 10^{-6}	Welo[1235]
	7,4 × 10^{-6}	Biltz[1202]		6,77 × 10^{-6}	Gray u. Birse[849]

Die magnetische Suszeptibilität bleibt dieselbe, gleichgültig ob das Salz im magnetischen Feld kristallisiert oder nicht (Welo[1311]). (Siehe hierzu auch Tveten[881]).

Die Temperaturabhängigkeit von χ ist beträchtlich. Ishiwara[853]) fand für $\chi \cdot 10^6$ bei 21° : 7,08, bei —70° : 9,96, bei —148° : 14,43. Für die Molekularsuszeptibilität χ_{mol} haben Collet und Birch[1234]) folgende Reihe angegeben:

t° C =	11	24	64	127	165	208
$10^6 \cdot \chi_{mol}$ =	2331	2192	1929	1639	1478	1334

Nach Welo[1235]) gilt für —73 bis 62° χ_{mol} (T + 6) = 0,720, von 62° bis 147° aber χ_{mol} (T — 37) = 0,635, so daß bei 62° eine Unstetigkeit läge. Diese verschiedenen Angaben stimmen einigermaßen miteinander überein. Collet und Birch[1234]) finden oberhalb 0° : 12, bei —80° : 13 Weißmagnetonen; ähnliche Werte auch bei [849]) und [1202]). Theoretische Betrachtungen hierzu [1346]).

Löslichkeit. Neben einigen Einzelbestimmungen von Gmelin[28]), Schiff[144]), Grube[839]) liegen folgende Reihen vor: (L = g $K_3Fe(CN)_6$/100 g Lsg.):

Tab. 26. Löslichkeit von $K_3[Fe(CN)_6]$.

Nach Wallace[116]).

t°	4,4°	10°	15,5°	37,8°	100°	104,4° (Sdp. d. ges. Lösung)
L	24,8	26,8	29	37	43,7	45,2
d	1,151	1,164	1,178	1,225	1,250	1,265

Nach Friend und Smirles[1211]) (Auszug).

t° C =	0,1°	7,8°	15,7°	22,1°	26,3°	39,9°	58°	81°	99°
L	23,22	26,96	30,35	32,08	33,66	37,22	41,10	44,70	47,60
$d^{t^0}/_{4^0}$ (Luft)	—	1,1567	1,1738	1,1872	1,1928	1,2115	1,2269	—	—

Die Messungen der einzelnen Autoren stimmen im allgemeinen überein. Die Werte von Friend und Smirles, welche die zuverlässigsten sein dürften, liegen etwas höher als die übrigen.

Aus der Interpolationsformel $S_W(gK_3Fe(CN)_6/100\ g\ H_2O) = 30{,}4 + 0{,}80\ t - 0{,}002\ t^2$ ergeben sich die folgenden Werte[1211]:

$t^0 =$	0°	10°	20°	40°	60°	80°	100°	
$S_W =$	30,4	38,2	45,6	59,2	71,2	81,6	90,4	g Salz/100 g H_2O.

Bodenkörper ist stets das wasserfreie Salz. Erstarrungstemp. des Kryo-Hydrats — 3,9°[275].

Einfluß von Druck auf die Löslichkeit s. Sorby[163].

Über den Einfluß von $K_3[Fe(CN)_6]$ auf die Löslichkeit von schwerlöslichen Salzen im Zusammenhang mit der Theorie von Debye und Hückel[1187].

Für die Löslichkeit von $K_3Fe(CN)_6$ und von $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\ H_2O$ in Kaliumhydroxydkösung der Normalität n bei 25° fand Grube[839] die folgenden Werte:

	Sättigung an $K_3Fe(CN)_6$				Sättigung an $K_3Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$			
n =	0	0,47	0,96	1,95	0	0,47	0,96	1,95
g $K_3Fe(CN)_6$/l Lösg. =	385,5	342,7	302,3	215,1	338,1	309,0	275,3	200,8
g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$/l Lösg. =	—	—	—	—	79,02	66,64	55,19	35,95

Lösungswärme s. Tabelle S. B 540. In Alkohol ist $K_3Fe(CN)_6$ unlöslich; 100 ccm wasserfreies Hydrazin lösen 2 g $K_3Fe(CN)_6$[856a].

Physikalische Eigenschaften der Lösungen.

Dichte: Die Dichten gesättigter Lösungen bei verschiedenen Temperaturen sind in den obigen Löslichkeitstabellen angegeben. Für verdünntere Lösungen liegen folgende Messungen vor:

Tab. 27. Dichte wäßriger Lösungen von $K_3[Fe(CN)_6]$.

Bei 13° nach Schiff[144].

g Salz/100 g Lösung	3,06	6,1	9,2	12,2	18,3	27,5
$d^{13^0}/_{13^0}$	1,0158	1,0320	1,0492	1,0668	1,1026	1,1630

Bei 17,5° (Doumer[433]).

g Salz/100 g Lösung	1,22	2,80	4,03	5,27	6,97	9,85
$d^{17,5^0}/_{4^0}$	1,0055	1,0143	1,0212	1,0280	1,0376	1,0540

Bei 18° (Heydweiller[955]). Vom Bearbeiter auf g Salz/100 g Lösung umgerechnet.

g Salz/100 g Lösung	5,33	10,37	19,65
Normalität	0,5	1,0	2,0
$d^{18^0}/_{18^0}$	1,0294	1,0584	1,1141

Dichte $d^{25^0}/_{4^0}$ (Vakuum) einer Lösung mit 1 Mol/1000 g H_2O (24,8%) = 1,14140 ± 2 (Palitzsch[1257]). Dichten ohne Temperatur bei Jones, Bassett[624] und Jones[659]. Vgl. auch die folgende Tabelle.

Zähigkeit η ist von Wagner[398] bei 25° gemessen worden. ($\eta_{H_2O} = 1$)

Aeq/l	g Salz/100 g Lösg. (umger.)	d^{25^0}	η	Aeq/l	g Salz/100 g Lösg. (umger.)	d^{25^0}	η
0,125	1,36	1,0092	1,0082	0,5	5,33	1,0289	1,0211
0,25	2,71	1,0143	1,0108	1,0	10,38	1,0574	1,0610

Oberflächenspannung wäßriger Lösungen bestimmte Palitzsch[1257]. Bei t = 25° ist das Gewicht eines Tropfens einer Lösung mit 1 Mol/1000 g H_2O = 77,70 mg. Daraus folgt für die Oberflächenspannung 73,82 dyn/cm. Palitzsch untersuchte ferner die Oberflächenspannung in Gegenwart verschiedener Mengen Urethan.

Der ***osmotische Druck*** wäßriger Lösungen wurde von Berkeley und Hartley[871a]) gemessen. t = 0°.

g $K_3Fe(CN)_6$ in 100 g H_2O	19,40	28,01
Druck P in Atm.	32,39	47,61

Gefrierpunkte: In den folgenden Messungsreihen bedeuten Δt die Gefrierpunktserniedrigung, Δt_{mol} die molare Gefrierpunkterniedrigung und i die Anzahl der für ein Molekulargewicht gebildeten Teilchen. Die Zahlen sind nicht streng vergleichbar, weil die Konzentrationsangaben nicht übereinstimmen.

Tab. 28. Gefrierpunkte von $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösungen.

Nach Bedford[733])

Mole/1000 g Lsg. =	0,00022	0,0005	0,001	0,002	0,004	0,006
Δt^0 C =	0,0016	0,0039	0,0071	0,0136	0,0266	0,0383
Δt_{mol} =	7,36	7,35	7,14	6,81	6,64	6,38
i =	3,94	3,94	3,84	3,66	3,57	3,43

Vgl. hierzu Noyes, Falk[734]), die Bedfords Werte auf Aeq./1000 g H_2O umgerechnet haben.

Nach Burrows[1016])

Mole/l Lösg. =	0,025	0,05	0,1
Δt^0 C =	0,193	0,320	0,593
Δt_{mol} =	7,72 ?	6,40	5,93
i =	4,12 ?	3,42	3,17

Nach Jones u. Bassett[624]), Jones[659])

0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
0,30	0,56	1,086	1,57	2,05
6,0	5,6	5,43	5,23	5,12
3,24	3,02	2,94	2,82	2,76

Nach Kistiakowsky[400])

Mole/1000 g H_2O =	0,0628	0,1259	0,2529	0,5021
Δt^0 C =	0,35	0,647	1,26	2,235
Δt_{mol} =	5,57	5,14	5,0	4,45
i =	2,89	2,72	2,64	2,44

Raoult[279])

0,03
0,145

Robertson, La Mer[1352]) haben die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen sehr genau bestimmt. Über *Aktivitätskoeffizienten* aus Gefrierpunkten s. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab. Eg.-Bd. II, 1121 (1931).

Gefrierpunkt der ges. Lösung (Gehaltsangabe fehlt): —3,9° (Guthrie[275])); s. Löslichkeit.

Siedepunktserhöhung: s. Löslichkeitstabelle von Wallace.

Dampfdruck s. Raoult[279]).

Die ***Lichtbrechungszahl*** n von $K_3Fe(CN)_6$-Lösungen ist von Limann[993a]) bei 18° bestimmt worden; die folgende Tabelle enthält für verschiedene Wellenlängen die Werte von $10^5(n—n_0)$), worin n_0 die Brechungszahl des Wassers ist.

$^1/_3K_3Fe(CN)_6/l$ = m =	0,5	1	2
Für die α-Linie: 10^5 $(n—n_0)$ =	877	1722	3353
„ „ D- „ „ „ =	889	1749	3408
„ „ β- „ „ „ =	941	1853	3613

Hieraus ergibt sich die Dispersion $\delta_{D\alpha} = (\delta n_D - \delta n_\alpha)/m = 26,6$ und $\delta_{\beta D} = 103,3$.

Lichtabsorption s. S. B 538.

Ramanspektrum war wegen Zersetzung nicht bestimmbar[1360]).

Elektrische Leitfähigkeit:

Tab. 29. *Äquivalentleitfähigkeit*

Bei 0° und 25° nach Walden[356]) in $Ohm^{-1}\,cm^2$

V (l/Aeq.) =	8	32	64	128	256	512	1024	∞
t = 0°; λ =	63,7	73,2	77,4	82,4	86,4	90,0	96,0	98
t = 25°; λ =	—	129,7	138,4	146,6	153,5	158,6	163,6	173

Mit der letzten Zeile stimmen die Zahlen von Hölzl[1316]) genau überein.

Bei 0° nach Whetham[536b]) in $Ohm^{-1}\,cm^2$

V =	100	200	500	1000	2000	∞
λ =	80,5	84,6	88,7	91,1	92,8	97,4 (ber. von Walden).

Bei 5° nach Hölzl[1336]) in $Ohm^{-1}\,cm^2$

V =	32	64	128	256	512	1024	∞
λ =	81,0	86,5	91,2	96,0	99,3	102	109

Bei 18° nach Heydweiller[955]) in $Ohm^{-1}\,cm^2$

V =	0,5	1	2
λ =	75,4	82	86,5

Einige weitere Messungen sehr verdünnter Lösungen bei 18° und 25° führt Kistiakowsky[400]) an.

Tab. 30. *Molare Leitfähigkeit.*

Bei 25° nach Burrows[1016]) in Ohm^{-1} cm^2 (α = Klass. Diss.-Grad)

V (l/Mol) =	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
μ_{25^0} =	324	340	355	383	410	428	441	457	463
α =	0,69	0,73	0,76	0,82	0,88	0,92	0,94	0,98	0,99

Bei 0°, 15°, 25°, 35° nach Watkins und Jones[558]) in Ohm^{-1} cm^2 (umgerechnet aus S.-E.).

V =	8	16	32	128	512	1024	2048	4096
μ_{0^0} =	168,6	179,5	192,8	220,5	243,6	251,3	259,8	270,5
μ_{15^0} =	244,6	262,8	283,2	327,7	352,6	376,8	385,9	398,8
μ_{25^0} =	299,8	322,3	346,9	404,0	435,9	466,6	477,7	495,1
μ_{35^0} =	382	382,7	413,7	480,1	525,5	563,2	577,5	599,8

Weitere Messungen bei 0° von Jones und Bassett[624]) und Jones[659]). Ältere Messungen des Temperaturkoeffizienten bei Kistiakowsky[400]).

Der aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete Dissoziationsgrad ist kleiner als der aus Gefrierpunktsmessungen (Bedford[733]), Noyes, Falk[734])). Über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke (s. S. B 539).

Leitvermögen in flüssigem SO_2 s. Cady, Taft[1080a]).

Beweglichkeit des $Fe(CN)_6'''$-Ions s. S. B 539.

Magnetismus: Ältere Messungen der magnetischen Empfindlichkeit wäßriger Lösungen des Salzes siehe Quincke[335]), Pascal[689]), Meslin[632], Quartaroli[905a]), Meslin[649]) fand, daß die Suszeptibilität χ der Lösungen nicht aus der des festen Salzes additiv zu berechnen ist; er hat seine Lösungen nur nach der Dichte bezeichnet und ihre χ-Werte nicht mitgeteilt; auch scheint seine Rechnung nicht einwandfrei. Collet[1062a]) leitete aus der Suszeptibilität der Lösungen für das feste Salz 10^6. χ = 5,96 bis 6,86 ab, was Meslins Angabe bestätigt. In gewissem Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse von Gray und Birse[849]), die folgende Werte fanden:

(a = g $K_3Fe(CN)_6$/100 g Lösung)

a =	29,13	23,53	20,35	17,32	12,37	11,08	8,27	6,00	4,59	2,98
$\chi_{Lsg} \cdot 10^6$	+1,394	+0,993	+0,731	+0,513	+0,162	+0,067	—0,123	—0,286	—0,383	—0,506

Diese Zahlen lassen sich — abgesehen von den ersten beiden — gut durch die Gleichung $a/10{,}07 - \chi_{Lsg} \cdot 10^6/0{,}72 = 1$, die eine gerade Linie darstellt und der Additivität entspricht, ausdrücken; allerdings berechnet sich hieraus für das feste Salz $10^6 \chi = 6{,}43$, während gefunden wurde 6,77. Collet[1062a]) nimmt in verdünnten Lösungen einen Träger mit 11, in konzentrierten einen solchen mit 13 Weiß-Magnetonen an; vgl. auch [849]). Schließlich sei hier noch auf eine magnetochemische Analysenmethode des $K_3[Fe(CN)_6]$ verwiesen (Quartaroli[905a]), welche gestattet, $K_3Fe(CN)_6$ bis zu einem Gehalt von 0,5% neben $K_4[Fe(CN)_6]$ zu bestimmen.

Chemische Eigenschaften des festen und gelösten Salzes.

Bildungswärme s. Tabelle S. B 540.

Neutralisationswärme s. Tabelle S. B 540.

Thermischer Zerfall des festen Salzes: Luckow[419]) gibt an, daß $K_3Fe(CN)_6$ gegen Erwärmung und Belichtung empfindlicher ist als $K_4Fe(CN)_6$; nach Boudault[70, 71]) zersetzt sich $K_3Fe(CN)_6$ beim Erwärmen unter Luftausschluß zu $K_4Fe(CN)_6$, KCN, Kohlenstoffeisen, N_2 und Cyan. Weitere Angaben s. S. B 540.

Chemisches Verhalten des gelösten Salzes. *Ionenreaktionen* s. S. B 619. Die Lösungen des Salzes sind nicht so beständig wie die des Ferrocyanids. Beim Stehen, besonders im Licht, tritt Zersetzung ein unter Abscheidung eines blauen Niederschlags. Durch Einwirkung von CO_2 bei 80—100° werden sie ebenfalls zersetzt. Hydrolyse und Bildung von Pentacyanverbindungen dürften als erste Stufen der Zersetzung angesehen werden (s. S. B 585). Beim Erhitzen der Lösung im Autoklaven auf 120—180° verläuft die Zersetzung — unabhängig von der Konz. — in der Weise, daß steigende Mengen NH_3 und Fe_2O_3 (Anhydrid) gebildet werden, und gleichzeitig geringe Reduktion zu $K_4Fe(CN)_6$ stattfindet[1341d]). In Gegenwart von H_2 unter 200 Atm. bei 350° bilden sich $(NH_4)_2CO_3$, HCOOH. KCN und krist. Fe_3O_4, analog wie bei $K_4Fe(CN)_6$, das wahrscheinlich zuerst gebildet wird (Ipatieff[1120])). Über weitere chemische Reaktionen siehe den allgemeinen Teil über Ferricyanide S. B 540.

Physiologisches Verhalten s. Allgemeinen Teil, S. B 541.

Technische Verwendung s. S. B 644.

Ammoniumferricyanid $(NH_4)_3[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$. Das Salz ist erstmalig von Bette[45]) erhalten worden durch Oxydation des Ferrocyanids mit Cl. Weitere Darstellungsmethoden, die bessere Ergebnisse liefern sollen, beruhen auf der Umsetzung von $Ag_3Fe(CN)_6$ mit Ammoniumchlorid (Tarugi[484])) oder auf der Oxydation des Ammoniumferrocyanids mit Luftsauerstoff bei höherer Temperatur (Hawliczek[1141]) s. S. B 533).

Rubinrote, rhombische, luftbeständige Säulen, welche sich leicht in Wasser lösen (Tarugi[484]) beschreibt es als grüne, wenig beständige Kristalle). Das Kristallwasser ist sehr fest gebunden[45]).

$Rb_3[Fe(CN)_6]$ wurde von Meyer[961]) aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit RbCl in wasserlöslichen orangegelben Kristallen erhalten.

$Cs_3[Fe(CN)_6]$ stellte Meyer[961]) aus Silbersalz und CsCl her. Die Kristallstruktur bestimmten Gottfried und Nagelschmidt[1315]). Kantenlängen a = 11,8;

b = 10,1; c = 7,0 ÅE. Daraus ergibt sich a : b : c = 1,168 : 1 : 0,693. Aus der Dichte d^{20^0} = 2,450 ± 0,03[1315]) folgt, daß im Elementarkörper 2 Mole Cs-Salz sind. Es ist daher nicht mit $K_3[Fe(CN)_6]$ isomorph.

Cupriferricyanid wird bei den Ferrocyaniden behandelt (s. S. B 583).

Silberferricyanid, $Ag_3[Fe(CN)_6]$ entsteht aus Ag˙ und $Fe(CN)_6'''$ in neutraler oder schwachsaurer Lösung als orangefarbiger[28, 1339, 145]) (ziegelroter[428]), braunroter[313])) Niederschlag (vgl. auch[66])); nach Whitby[741]) lösen sich bei 20° 0,00066 g/l, doch soll Wasser Zersetzung bewirken[145]). Leichtlöslich in NH_3-, KCN- und $Na_2S_2O_3$-Lösung[145,, 428]). Über die verwickelte Zersetzung mit KOH siehe Bloxam[313]).

$Ag_3Fe(CN)_6$ wird durch Schütteln mit einer Lösung von $FeSO_4$ in Gegenwart von Ag_2SO_4 zu $Ag_4Fe(CN)_6$ reduziert (Barbieri[1339])).

Goldferricyanid. Aus $AuCl_3$-Lösung und $Fe(CN)_6'''$ erhielt Gmelin[28]) einen geringen, dunkelbraunroten Niederschlag. Über „Goldbäder für Elektrolyse" mit $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ vgl. Beutel[778]).

Berylliumferricyanid wurde aus dem Ferrocyanid durch Oxydation mit Chlor als olivgrüne Masse oder in Form verzweigter Kristalle erhalten[219]).

Magnesiumferricyanid, $Mg_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 17\frac{1}{2}$[45]) und 10 H_2O[545]); eine Lösung wurde von Bette[45]) durch Oxydation des Ferrocyanids mit Chlor, von Fischer und Müller[545]) aus der freien Säure und $MgCO_3$ dargestellt. Das Salz bildet schwarzrote Krusten, welche zwischen Filtrierpapier getrocknet, 17½, im Exsikkator getrocknet, 10 Mole H_2O enthalten. Die Kristalle liefern ein ockergelbes Pulver[545]), lösen sich leicht in Wasser, werden aber daraus durch Alkohol nicht gefällt. Beim Glühen wird es leicht zersetzt, indem es erst HCN abgibt und dann „wie Zunder" verbrennt[45]).

Calciumferricyanid, $Ca_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10\ H_2O$[45]) oder 12 H_2O[545])), Darstellung analog der des Mg-Salzes[45, 545]); kristallisiert in luftbeständigen, morgenroten Nadeln mit orangefarbenem Pulver. Die Lösungen zersetzen sich ziemlich leicht[545]). Der osmotische Druck p ist von Berkeley und Hartley[871a]) gemessen worden.

g Salz in 100 g H_2O	=	1,984	2,626	6,702	10,136
p Druck in Atm. bei 0°	=	2,56	3,23	8,68	14,33

Strontiumferricyanid, $Sr_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 14\,H_2O$ wurde aus der Säure und $SrCO_3$ von Fischer und Müller[545]), in rotbraunen Prismen erhalten, welche, wie schon Gmelin[28]) annahm, leicht löslich in Wasser sind.

Bariumferricyanid, $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 20\,H_2O$. Eine Lösung stellte Schuler[270]) durch Oxydation von $Ba_2Fe(CN)_6$-Lösung mit PbO_2 her; Fischer, Müller[545]) erhielten sie aus $H_3Fe(CN)_6$ und $BaCO_3$. Beim Eindampfen (evtl. Zusatz von Alkohol) scheiden sich braunrote Kristalle (Rhombendodekaeder?[545]) ab, welche bei 100° 14 H_2O abgeben[270, 389]). Leicht löslich in Wasser[28]), unlösl. in Alkohol [270, 545]). — Über Leitfähigkeitsänderungen in starken bzw. hochfrequenten Feldern s. S. B 539. — Bariumferricyanid ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen[545]) oder im Licht[270]) tritt Zersetzung ein.

Zinkferricyanid. Aus neutralen, schwach ammoniakalischen oder sauren Zn˙˙-Lösungen wird durch $Fe(CN)_6'''$ ein gelbbrauner Niederschlag gefällt[28, 145, 428, 251]), der nach Müller[896]) wasserhaltig ist. Čůta[1310]) stellte fest, daß das unter 70° erzeugte Zinkferricyanid die Zusammensetzung $Zn_3(Fe(CN)_6)_2 \cdot 12\ H_2O$ besitzt; nach Behrens[454]) besteht das Produkt aus mikroskopischen Würfeln. Beim Erhitzen des Hydrates oberhalb 70° oder bei heißer Fällung entsteht das

gelbe Anhydrid[428, 1310]). Bei Raumtemperatur lösen sich 0,77 g $Zn_3(Fe(CN)_6)_2$/l H_2O[1310]); in Alkalichloridlösung ist die Löslichkeit besonders in der Wärme sehr gesteigert. Zinkferricyanid ist löslich in NH_3-, $(NH_4)_2CO_3$-, KOH-, KCN-Lösungen[428]). Über die Aufnahme von Alkalimetallen durch den Niederschlag vgl. Čůta[1310]).

Cadmiumferricyanid, $Cd_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot aq$ entsteht aus schwachsauren oder neutralen $Cd^{\cdot\cdot}$-Lösungen und $Fe(CN)_6'''$ als gelber oder ockerfarbiger Niederschlag[48, 145, 428, 510, 1000]), der nach Behrens[454]) aus mikroskopischen Würfeln besteht. Löslich in NH_3-, KCN-Lösungen[428, 510]). Nach Reihlen und Zimmermann[1305]) ist der kaltgefällte und dann mit heißer $Cd^{\cdot\cdot}$-Lösung behandelte Niederschlag alkalifrei und als $[(H_2O)_2Fe(CN)_6Cd)_3Cd]$ $[Cd(H_2O)_4]_{0,5} \cdot 22\,H_2O$ zu betrachten, während bei heißer Fällung ein analoges K-Salz entsteht; s. S. B 553.

Quecksilberferricyanide: $Hg_3^I[Fe(CN)_6]$, cremefarbiger, unbeständiger Niederschlag aus $HgNO_3$ und $Fe(CN)_6'''$; bei 100° getrocknet wasserfrei (Fernekes[653])). Ältere ähnliche Angaben[28, 48, 145, 428]).

$Hg_3^{II}[Fe(CN)_6]_2$. Außer $HgCl_2$ geben Mercurisalze mit $(Fe(CN)_6)'''$ in wässriger Lösung gelbe Niederschläge; Gmelin[28]). Fernekes[653]) erhielt auch aus konzentrierter $K_3Fe(CN)_6$-Lösung durch Alkohol-Ätherlösung von $HgCl_2$ einen gelben, nicht einheitlichen Niederschlag, der nach geeignetem Waschen und Trocknen bei 100° obige Zusammensetzung zeigte. Trocken beständig, in Wasser ziemlich löslich; die Lösung ist zersetzlich. Verhalten zu $Na_2S_2O_3$-Lösungen bei Diehl[145]).

Ferricyanide der seltenen Erden. Aus den (unzureichenden) Angaben scheint hervorzugehen, daß die Ferricyanide der Ceriterden sehr viel löslicher sind als die der Yttererden.

$La[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$ erhielten Grant und James[888]) aus heißen konzentrierten Lösungen von $K_3Fe(CN)_6$ und $LaCl_3$. Rot, etwas löslicher als die Nd-Verbindung.

$Ce[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$ wurde von Jolin[238]) aus wässriger Lösung durch Zusatz von Alkohol als schmutziggelbes Pulver erhalten; in Wasser löslich, solange es noch feucht ist (Banerjee[1295])).

$Nd[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$: ziegelrote Kristallmasse aus $K_3Fe(CN)_6$ und $NdCl_3$[888]).

$Gd[Fe(CN)_6] \cdot 4\frac{1}{2}\,H_2O$: fällt aus alkoholhaltigen Lösungen von $Gd^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$ als roter Niederschlag (Sarkar[1115])).

$Y[Fe(CN)_6]$ erhielten Grant und James[888]) aus verdünnten Lösungen von $Y^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$; noch weniger löslich sind die Ferricyanide von Er, Tu und Yb, so daß Fraktionierung mit $Fe(CN)_6'''$ zur Reinigung von Yttriummaterial benutzt werden könnte[888]).

Gallium und **Indium** werden von $Fe(CN)_6'''$ nicht gefällt[895, 1223]).

Thalliumferricyanid, $Tl_3[Fe(CN)_6]$ ist als leicht lösliche Verbindung durch doppelte Umsetzung von TlCl mit $Ag_3[Fe(CN)_6]$ erhalten worden[957]). Durch Mineralsäuren wird Blausäure abgespalten.

Titanferricyanid: $K_3[Fe(CN)_6]$ gibt mit Titansulfat einen bräunlichgelben Niederschlag[28]). Über die Reaktionen von $Ti^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6'''$ s. v. d. Pfordten[353]).

Thoriumferricyanid ist löslich[684]).

Zirkonferricyanide. Eine frisch bereitete Lösung von $ZrOCl_2$ gibt mit $[Fe(CN)_6]'''$ keinen Niederschlag[976]). Eine durch Kochen hydrolysierte Lösung gibt eine stark basische gelbe Fällung[976]).

Zinn(II)ferricyanid (?). Der von Gmelin[28]) aus Sn˙˙ und $[Fe(CN)_6]'''$ erhaltene weiße Niederschlag ist höchstwahrscheinlich ein Zinn(IV)ferrocyanid, denn es ist verschiedentlich (z. B. [1280])) festgestellt worden, daß Sn˙˙ leicht und quantitativ von $Fe(CN)_6'''$ zu Sn˙˙˙˙ oxydiert wird.

Zinn(IV)ferricyanid. Wyrouboff[251]) hat aus $[Fe(CN)_6]'''$ und $SnCl_4$ einen bläulich weißen Niederschlag erhalten, welcher nach der Analyse (9 Sn : 4 $Fe(CN)_6$) basisch ist.

Bleiferricyanid, $Pb_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4\,H_2O$ erhielten Schuler[270]) und Rammelsberg[389]) beim Eindampfen einer aus $H_3Fe(CN)_6$ und $PbCO_3$ hergestellten Lösung in gelblichbraunen Blättchen, die sich am Licht zersetzen; in H_2O stark, in Alkohol wenig löslich. Man erhält diese Verbindung nicht, wie Gintl und Zepharowich[200]) und Wyrouboff[256]) angenommen hatten, aus dem Lösungsgemisch von $K_3Fe(CN)_6$ und $Pb(NO_3)_2$; vielmehr scheiden sich je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten $Pb_3(Fe(CN)_6)_2 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot aq$ (S. B 554) oder $PbKFe(CN)_6 \cdot aq$ ab (S. B 554) (Schuler[270]), Rammelsberg[389]), Joannis[305]), Müller, Diefenthäler[729])). Bei Umsetzung von $K_3Fe(CN)_6$ mit Bleiacetat will Gintl[200]) normales $Pb_3(Fe(CN)_6)_2$ erhalten haben, nach Rammelsberg kristallisieren die Salze getrennt aus.

Basisches Bleiferricyanid, $Pb_3(Fe(CN)_6)_2 \cdot 3Pb(OH)_2 \cdot 11\,H_2O$ erhielt Schuler[270]) aus dem konzentrierten Lösungsgemisch von $PbK[Fe(CN)_6]$ und basischem Bleiacetat in rotbraunen, fast schwarzen Würfeln. Wird bei der Umsetzung neutrales Bleiacetat angewendet, so kristallisieren die angewandten Salze getrennt aus (Schuler[270])).

$Bi[Fe(CN)_6]$ ist als gelbbrauner Niederschlag aus $Bi(NO_3)_3$ und $[Fe(CN)_6]'''$-Lösungen erhalten worden[28, 259, 428, 672]). Unlöslich in NH_3-, $(NH_4)_2CO_3$- und KCN-Lösung. Ein olivgrünes Produkt, in welchem das Verhältnis Bi : Fe = 3 : 5 ist, wurde von Muir[259]) beschrieben.

Chromferricyanid. In $CrCl_3$-Lösung erhielt Gmelin[28]) durch $[Fe(CN)_6]'''$ nach einigem Stehen einen geringen dunkelgrauen flockigen Niederschlag. Siehe ferner Stridsberg[169]).

Molybdänferricyanide sind nicht genauer bekannt; $Fe(CN)_6'''$ gibt mit Mo^{IV} braunen Niederschlag[133]), mit Mo^{VI} keine Fällung[510]).

Wolframferricyanide sind nicht bekannt.

$(UO_2)_3[Fe(CN)_6]_2$. Mit Uranylchlorid erhielt Gmelin[28]) auf Zusatz von $K_3[Fe(CN)_6]$ einen rotbraunen, amorphen, unlöslichen Niederschlag. Siehe ferner[63]); Darstellung als Kolloid (Lüppo-Cramer[683]); s. S. B 632.

Mit U(IV) Salzen bildet sich unter Reduktion des $Fe(CN)_6'''$ braunes Uranylferrocyanid (Zimmermann[319])).

Manganferricyanid, graubrauner Niederschlag aus Mn-Salz und $K_3Fe(CN)_6$-Lösung (Gmelin[28])); der Niederschlag hat im Gegensatz zum entsprechenden Cu-, Co-, Ni-Salz wechselnde Zusammensetzung (Kolthoff[1000])).

$Co_3[Fe(CN)_6]_2$, ist als dunkelroter, amorpher Niederschlag von Gmelin[28]) und anderen[114, 158, 428, 1000]) erhalten worden; löslich in NH_3- und $(NH_4)_2CO_3$-Lösungen[428]).

Die **Ferricyanide der Kobaltiammine** werden bei diesen behandelt.

$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$, ist als braungelber Niederschlag beschrieben worden[28, 114, 145, 428, 1000]); löslich in NH_3-Lösungen.

Ferro- und Ferriferricyanide werden zusammen mit den Ferrocyaniden behandelt (s. S. B 559ff.).

Doppelsalze der Ferricyanwasserstoffsäure.

Über die Tendenz zur Bildung von Doppelsalzen s. S. B 541. Über die Anordnung der Doppelsalze siehe S. B 517.

$BaK[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$[45] oder $4\,H_2O$[545]; von Bette[45] durch Oxydation von $BaK_2[Fe(CN)_6]$ mit Chlor erhalten, von Fischer und Müller[545] aus $Ba_3(Fe(CN)_6)_2$ und K_2SO_4 dargestellt. Siehe ferner Reindel[191]. Braune Kristalle (Nadeln)[45, 545].

$BaNa[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$ stellten Fischer und Müller[545] ähnlich wie das BaK-Salz her; braunrote, hexagonale, lösliche Kristalle.

$Ba(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$, von Fischer und Müller[545] auf entsprechende Weise erhalten, sechsseitige Säulen mit Pyramidenaufsatz; löslich.

$CaK[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$ erhält man in kleinen, dunkelroten Täfelchen nach Fischer und Müller[545] aus $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ und K_2CO_3; löslich in Wasser. Siehe ferner Mosander[32].

$CaNa[Fe(CN)_6] \cdot 5\,H_2O$, feine Nadeln (Fischer und Müller[545]).

$Ca(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, erhalten von Fischer und Müller[545] durch Ausfällen von $^1/_3$ des Ca im $Ca_3[Fe(CN)_6]_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$; dunkelrote Tafeln.

Cadmiumverbindungen. **$[Fe^{III}(CN)_6Cd]K$** scheidet sich aus einem Gemisch von $K_3[Fe(CN)_6] + CdSO_4 + KCl$ im Laufe einiger Tage in Form von großen roten Kristallen aus (Reihlen und Zimmermann[1305]).

$Cd_4K[Fe(CN)_6]_3 \cdot 19\,H_2O$ $= [(H_2O)_2Fe(CN)_6Cd)_3Cd]\,[K(H_2O)] \cdot 12\,H_2O$ ist von Reihlen und Zimmermann[1305] durch Vermischen heißer wäßriger Lösungen von Cadmiumsulfat und Kaliumferricyanid (Verh. Fe : Cd = 1 : 1,5) dargestellt worden. Braunrote Mikrokristalle.

Weitere ähnliche Verbindungen, die NH_4 statt K enthalten, siehe bei Reihlen und Zimmermann[1305].

Kupferferricyanide s. S. B 583.

$K(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$, aus $K_3Fe(CN)_6$ und $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl; Prismen (Schaller[170]), Matuschek[625]).

$MgK[Fe(CN)_6] \cdot 4\,H_2O$ dargestellt durch Ausfällen von 1 Mg im $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ mit K_2CO_3 (Reindel[191]), Fischer und Müller[545]). Braune Krusten und warzenförmige Aggregate.

$MgNa[Fe(CN)_6] \cdot 6\,H_2O$, dunkelbraune, trikline, lösliche Kristalle[545].

$Mg(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 6\,H_2O$, erhalten analog dem MgK-Salz. Schmutziggelb, amorph[545].

$Na_2K[Fe(CN)_6]$. Dieses von Reindel[183, 203] aus $K_3Fe(CN)_6$ und $NaNO_3$ oder $SrK(Fe(CN)_6) + Na_2SO_4$ dargestellte Salz soll nach Wyrouboff[198] die Zusammensetzung $NaK_2Fe(CN)_6$ haben. Rubinrote, rhombische Oktaeder. Löslich in 1,8 Teilen Wasser.

$Na_3K_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6\,H_2O$, braunschwarze sechsseitige Prismen oder wasserfrei, rote Würfel (Laurent[89]).

$PbCs[Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$, von Reihlen und v. Kummer[1283]) aus 1 Mol $K_3Fe(CN)_6$, 1 Mol $CsNO_3$ und 1 Mol $Pb(NO_3)_2$ in braunen Kristallen erhalten. Leitfähigkeit und Konstitution S. B 541.

$PbK[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ (Wyrouboffs Salz) wurde von Wyrouboff[256]) dann von Schuler[270]) aus einem Lösungsgemisch von $K_3Fe(CN)_6 + Pb(NO)_3)_2$ erhalten, aus dem zuerst $Pb_2[Fe(CN)_6](NO_3)$ (s. unten) auskristallisiert war.

Rammelsberg[389]) sowie Joannis[310]) bestätigten den älteren Befund und jener zeigte, daß aus einer Lösung von 1 Mol $K_3Fe(CN)_6$ + 1 Mol $Pb(NO_3)_2$ unmittelbar $PbKFe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ erhalten wird. Nach Reihlen und v. Kummer[1283]) kann man auch mit $K_3Fe(CN)_6$-Überschuß arbeiten. Schwarz-glänzende, rotdurchscheinende Tafeln[256, 270]). Rhombisch-bipyramidal: 0,5812 : 1 : 0,5410; nicht deutlich spaltbar[256]). Ausgezeichnetes Beispiel für pseudohexagonale Symmetrie. Dichte: 1,071[1283]); 1 g bei 16° in 4,75 g H_2O[270]) bei 0° in 8,2 g H_2O löslich[1283]); verliert bei 100° alles Wasser[256, 270, 389]) und zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter $(CN)_2$-Abgabe[389]).

$Pb(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$, wahrscheinlich mit dem $PbK[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ isomorph. Schuler[270]), Rammelsberg[389]).

$PbTl[Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$ erhielten Reihlen und v. Kummer[1283]) aus 1 Mol $K_3[Fe(CN)_6]$, 1 Mol $TlNO_3$ und 1 Mol $Pb(NO_3)_2$. Braun, kristallin. Löslich in Wasser. Leitfähigkeit und Konstitution s. S. B 541.

$SrK[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$. Darstellung aus $Sr_3(Fe(CN)_6)_2 + K_2CO_3$. Fast schwarze Säulen. Müller, Fischer[545]).

$SrNa[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$, dargestellt analog wie das SrK-Salz. Pfirsichrote, hexagonale Tafeln[545]).

$Sr(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$. Ebenso erhalten. Schwarzrote, lösliche, rhombische Kristalle[545]).

$Tl_xK_yFe_z(CN)_{6z}$, Fischer und Benzian[561]).

$Zn_3Cs_3[Fe(CN)_6]_2$, schwerlöslich, durch potentiometrische Titration nachgewiesen (Kolthoff[1037])).

$Zn_4K[Fe(CN)_6]_3$, kristallisiert aus der Lösung des Zinksalzes in Gegenwart von KCl. In heißem Wasser zersetzlich (Čûta[1310])).

$[((HO)_2Fe^{III}(CN)_6Zn)_3Zn]\ (NH_4)_6\ K + 8 H_2O$ wird aus der Lösung des kalt gefällten, K-haltigen Niederschlages aus $Zn^{\cdot\cdot}$ und $K_3Fe(CN)_6$ in sehr konz. NH_3 erhalten (Reihlen, Zimmermann[1305])).

$ZnRb[Fe(CN)_6]$ erhielt Čûta[1310]) in Kristallen aus der heißen Lösung des Zinksalzes in Gegenwart von RbCl; aus $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Rb_3Fe(CN)_6$ in der Kälte entstand $Zn_4Rb(Fe(CN)_6)_3$.

Doppelsalze mit zwei Anionen.

$Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2 BaBr_2 \cdot 20 H_2O$ erhielt Rammelsberg[389]) in schwarzen löslichen Kristallen, welche bei 170° 18 Mol Wasser abgeben.

$K_3[Fe(CN)_6] \cdot KJ$ wird in sehr unbeständigen, löslichen, gelben Blättchen aus $K_4[Fe(CN)_6]$ und Jod erhalten. (Preuß[49]), Mohr[135]), Blomstrand[218])).

$Pb_2[Fe(CN)_6]NO_3 \cdot 6 H_2O$[270, 389]); mit $5 H_2O$[729]); mit $5{,}5 H_2O$[1283]). Bei Umsetzung von $K_3Fe(CN)_6$ mit $Pb(NO_3)_2$ glaubten Gintl[200]) und Wyrouboff[256])

$Pb_3(Fe(CN)_6)_2 \cdot aq$ erhalten zu haben. Schuler[270]) zeigte, daß aus einer Lösung von $2K_3Fe(CN)_6 + 3Pb(NO_3)_2$ zuerst die obige Verbindung auskristallisiert, was Rammelsberg[389]) für Gemische von $1K_3Fe(CN)_6 + 2$ und $3Pb(NO_3)_2$, später auch Müller und Diefenthäler[729]) und Reihlen und v. Kummer[1283]) bestätigten, die allerdings einen etwas anderen Wassergehalt feststellten (s. oben). Rammelsberg[389]) zeigte insbesondere auch die kristallographische Übereinstimmung seiner und der Gintlschen Verbindung.

Ponceau - braunrote oder schwarze Kristalle, nach Gintl - v. Zepharowich[200]) und Rammelsberg[389]) monoklin-prismatisch: 1,068 : 1 : 0,666, $\beta = 108^0$ 27,5′; d = 1,037[1283]). In 100 ccm H_2O lösen sich bei 0^0 : 5,23 g[1283]), bei 16^0 : 7,5 g[270]). Die Lösung ist hellgrünlich-gelb und hat nach Reihlen, v. Kummer[1283]) das folgende molare Leitvermögen (μ) bei 18^0:

l/Mol =	64	128	256	512	1024	2048
μ_{18^0} =	232	257	287	324	363	406 Ohm^{-1} cm^3

Hiernach ist das Salz in Lösung weitgehend dissoziiert.

$Pb_2Cs[Fe(CN)_6](CH_3CO_2)_2$ von Kubli (zitiert nach[1283])) dargestellt, dem Bleiferricyanidnitrat ähnlich; molares Leitvermögen[1283]) bei 18^0:

l/Mol =	128	256	512	1024	2048
μ_{18^0} =	260	295	335	378	420 Ohm^{-1} cm^2

Ammoniakate der Ferricyanide.

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 16\,NH_3$. Festes $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ nimmt höchstens 16 Mole NH_3 auf (Peters[784])).

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5\,NH_3$, schwarzglänzende, sehr stabile Kristalle (Bhaduri[811])).

$2\,Ag_3[Fe(CN)_6] \cdot 5\,NH_3$. Wahrscheinlich hat schon Gintl[204]) diese Verbindung erhalten aus ammoniakalischer Lösung von $Ag_3[Fe(CN)_6]$; monokline Kristalle (Messungen von Zepharovich[200])), im reflektierten Licht fast schwarz, im durchfallenden Licht granatrot; $d^{15^0} = 2.42 - 2.47$; unlöslich in Wasser. Gintl nimmt die Formel $2Ag_3[Fe(CN)_6] \cdot 3NH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ an; Gastaldi fand dagegen obige Zusammensetzung[742]).

$2\,Ag_3[Fe(CN)_6] \cdot 5\,CH_3 \cdot NH_2$, hellbraunes amorphes Pulver, Gastaldi[742]).

$2\,Ag_3[Fe(CN)_6] \cdot 5\,C_2H_5NH_2$ wurde als rotes Pulver von Gastaldi[742]) beschrieben.

$Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12\,NH_3$. Hellgraues Pulver (Peters[784])).

$Cd_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot 2\,H_2O$, gelbe Kristalle aus der Auflösung von $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ in wenig konz. NH_3 (Wyrouboff[256]); löslich in NH_3, unlöslich in H_2O; werden auch erhalten durch Erwärmen des folgenden Salzes auf 110^0.

$Cd_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6\,NH_3 \cdot 3\,H_2O$. Kristallisiert aus einer Lösung von $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ in einem Überschuß vom NH_3 (Wyrouboff[256])). Rote Kristalle, monoklin-prismatisch. Die von Negri[418]) nachgeprüften und zum Teil verbesserten Kristallmessungen Wyrouboffs ergaben a : b : c = 1.6240 : 1 : 2.0254; $\beta = 94^0$ 27′.

$[Fe^{III}(CN)_6Cd]_2[Cd(NH_3)_6] + 2\,H_2O$, von Reihlen und Zimmermann[1305]) aus $CdSO_4$, $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_2SO_4$ und Ammoniak erhalten. Große rote Prismen; ist wahrscheinlich mit der vorhergehenden Verbindung identisch.

$Cd_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12\ NH_3$. Maximal nimmt das feste Salz 12 NH_3 auf (Peters[784]).

Basische Cadmiumammin-Ammoniumverbindungen s. bei Reihlen, Zimmermann[1305]).

Ferricyanide der Chromamminbasen sind in Bd. IV, 1, 2 unter „Chromiammine" behandelt.

$Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 8\ NH_3$. $Mn_3[Fe_2(CN)_{12}]$ nimmt maximal 8 NH_3 auf; olivfarbenes Produkt (Peters[784]).

$Co_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4\ NH_3 \cdot 6\ H_2O$; kakaofarbiger amorpher Niederschlag. Löslich (Braun[158]).

$Co_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 8\ NH_3$, schokoladenbraunes Pulver, aus $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ und NH_3 (Peters[784]). Löslich.

$Co_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5\ NH_3$, aus dem 8-Ammoniakat im Vakuum (Peters[784]).

Ferricyanide der Kobaltiammine. Schwerlösliche Verbindungen. Sie werden beim Kobalt behandelt; s. Braun[158]), Gibbs und Genth[124]), Werner und Klein[495]).

$Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4\ NH_3 \cdot 1\ H_2O$ erhielt Reynoso[97]) als gelbe Verbindung, welche in viel NH_3 mit braunroter Farbe löslich ist.

$[((HO)_2Fe^{III}(CN)_6Ni)_3Ni](Ni(NH_3)_6)(NH_4)_5 \cdot 27\ H_2O$, dargestellt von Reihlen und Zimmermann[1305]) durch Fällen von $NiSO_4$ mit $K_3Fe(CN)_6$ in der Kälte und Lösen des Niederschlages in konz. Ammoniak; braune Blättchen, die aber etwas K enthielten.

$IrFe(CN)_6 \cdot 6\ NH_3$, orangerote Prismen, sehr wenig löslich (Palmaer[462]).

Hexamethylentetraminverbindungen.

Analog wie bei den Ferrocyaniden sind auch aus Hexamethylentetramin und Ferricyaniden kristallisierte Additionsverbindungen von Barbieri[1330]) dargestellt worden. Auch bei ihnen findet sich in der Zahl der aufgenommenen Mole Hexamethylentetramin eine gewisse Regelmäßigkeit. Ferricyanide, mit einem $[Fe(CN)_6]'''$-Rest, binden 2 Mole und solche mit $2[Fe(CN)_6]'''$-Resten enthalten 3—4 Mole $C_6H_{12}N_4$. Diese Stoffe sind alle gelb bis orangerot.

(Feic = $Fe^{III}(CN)_6$; Ht = Hexamethylentetramin)

$Li_3Feic \cdot 2Ht \cdot 6H_2O$	$CaLiFeic \cdot 2Ht \cdot 6H_2O$	$SrKFeic \cdot 2Ht \cdot 5H_2O$
$Na_3Feic \cdot 2Ht \cdot 5H_2O$	$CaNaFeic \cdot 2Ht \cdot 6H_2O$	$Sr(NH_4)Feic \cdot 6Ht \cdot 5H_2O$
$K_3Feic \cdot 2Ht \cdot 3H_2O$	$CaKFeic \cdot 2Ht \cdot 6H_2O$	$Ba_3Feic_2 \cdot 3Ht \cdot 18H_2O$
$(NH_4)_3Feic \cdot 2Ht \cdot 3H_2O$	$Ca(NH_4)Feic \cdot 2Ht \cdot 6H_2O$	$Ba_3Feic_2 \cdot 4Ht \cdot 20H_2O$
$Mg_3Feic_2 \cdot 4Ht \cdot 24H_2O$	$Sr_3Feic_2 \cdot 3Ht \cdot 18H_2O$	$BaLiFeic \cdot 2Ht \cdot 4H_2O$
$Ca_3Feic_2 \cdot 3Ht \cdot 18H_2O$	$Sr_3Feic_2 \cdot 4Ht \cdot 20H_2O$	$BaNaFeic \cdot 2Ht \cdot 4H_2O$
$Ca_3Feic_2 \cdot 4Ht \cdot 20H_2O$	$SrLiFeic \cdot 2Ht \cdot 5H_2O$	$BaKFeic \cdot 2Ht \cdot 4H_2O$
	$SrNaFeic \cdot 2Ht \cdot 5H_2O$	$Ba(NH_4)Feic \cdot 2Ht \cdot 4H_2O$

Eisen- und Kupfersalze der Eisencyanwasserstoffsäuren.

Die enge Zusammengehörigkeit aller Eisen-Eisencyanide nach Darstellung, Eigenschaften und Wechselbeziehungen sowie ihre Unterschiede gegenüber den normalen Ferro- und Ferricyaniden lassen es zweckmäßig erscheinen, diese Verbindungen in einem besonderen Abschnitt zu behandeln. Die Kupfer-Eisencyanide werden ihnen beigeordnet, weil sie gewisse Eigentümlichkeiten (z. B. den Wechsel der elektrischen Ladung, Kolloidnatur) mit den Eisen-Eisencyaniden teilen.

Eisensalze der Eisencyanwasserstoffsäuren.

Eisen(2)-Eisen(2)-cyanide (Ferro-ferrocyanide).

Unter dieser Bezeichnung sollen hier alle diejenigen Stoffe behandelt werden, die auf 6 Cyangruppen mehr als ein Fe^{II}, aber kein Fe^{III} enthalten. Derartige Verbindungen können sowohl auf trockenem Wege (thermische Zersetzung von $H_4Fe(CN)_6$ oder $(NH_4)_4Fe(CN)_6$) wie durch zahlreiche Reaktionen in Lösungen erhalten werden. Der Verlauf der thermischen Zersetzung und die dabei entstehenden Produkte sind bereits früher (S. B 480) besprochen worden, so daß hier nur die aus Lösungen gebildeten Stoffe zu behandeln sind.

Bei der Umsetzung von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6''''$ und bei zahlreichen Reaktionen, die auf diese Umsetzung zurückführbar sind, fallen — wenn Oxydation ausgeschlossen ist — weiße oder gelbliche Ferro-ferrocyanide — Berlinerweiß — aus, deren Zusammensetzung nach den Versuchsverhältnissen wechselt. Unter gewissen Bedingungen können $Fe_2^{II}(Fe^{II}(CN)_6)$ oder $Fe^{II}H_2(Fe^{II}(CN)_6)$ entstehen. Wenn aber, was meist zutrifft, Alkaliionen zugegen sind, so bilden sich vorwiegend die Verbindungen $Fe^{II}R_2(Fe^{II}(CN)_6)$ oder $Fe^{II}RH(Fe^{II}(CN)_6)$ ($R = K, Na, NH_4$) oder auch Gemische. Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie bei der Fällung von Alkaliferrocyanidlösungen mit anderen zweiwertigen Metallen (S. B 516), nur daß hier die analytische Charakterisierung noch weit schwieriger ist. Demnach sind auch die Angaben über die Zusammensetzung der unter ähnlichen Bedingungen entstehenden Niederschläge vielfach widerspruchsvoll. Man hat zwar für einzelne dieser Stoffe eine Darstellungsvorschrift, aber es ist unmöglich, für alle Darstellungsweisen von Ferro-ferrocyaniden die entstehenden Produkte genau anzugeben. Ferro-ferrocyanide spielen als Zwischenprodukte der Berlinerblaudarstellung (Weißteig) technisch eine erhebliche Rolle. S. B 642.

Verbindnngen $Fe^{II}R_2[Fe^{II}(CN)_6]$ ($R = \frac{1}{2}Fe$, K, Na, NH_4, H usw.).

Bildung und Darstellung. Allen Bildungsweisen dieser Stoffe liegt die Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$ zugrunde, verschieden ist nur die Form, in der diese Ionen eingeführt oder gebildet werden (vgl. Müller, Treadwell[721]), die systematische Versuche durchgeführt haben.)

1. Fällung von $Fe(CN)_6''''$ mit $Fe^{\cdot\cdot}$ in neutraler oder saurer Lösung (Proust[9]), Robiquet[22]), Berzelius[24, 26]), Wittstein[48]), Hofmann, Heine, Höchtlen[607]), Hofmann, Resenscheck[627, 629]), Müller, Treadwell[721])). Die Reaktion verläuft im Gegensatz zur $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-$Fe^{II}(CN)_6$-reaktion nach Vorländer[820]) momentan.

2a. Zersetzung von Ferrocyaniden mit Säuren. Diese Reaktion beruht darauf, daß beim Erhitzen von Ferrocyaniden mit Säuren ein Teil des $Fe(CN)_6''''$ unter Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$ (und Entwicklung von HCN) völlig zersetzt wird, worauf dann die Ferro-ferrocyanide nach 1) entstehen. Bei der häufig ausgeführten Blausäuredarstellung aus $K_4Fe(CN)_6$ und 20%iger H_2SO_4 (über die Reaktion vgl. S. B 476 und Reihlen, Zimmermann[1155])) verbleibt ein Niederschlag von $Fe^{II}K_2[Fe^{II}(CN)_6]$, der vielfach als „*Rückstand der Blausäuredarstellung*“ oder *Everittsalz* bezeichnet wird (Proust[9]), Porrett[13, 15]), Döbereiner[27]), Everitt[39]), Williamson[74]), Aschoff[148]), Hofmann, Heine, Höchtlen[607]), Hofmann, Arnoldi, Hiendlmaier[687]), Adie, Browning[534])); auch schwächere Säuren (Oxalsäure, H_3PO_4) bewirken die Zersetzung[687, 438]), sogar Kohlendioxyd[757, 438]).

2b. Im Wesen übereinstimmend mit 2a verläuft die Zersetzung von $H_4Fe(CN)_6$-Lösungen beim Erwärmen; es können sich dann natürlich nur $Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ oder $Fe^{II}H_2[Fe^{II}(CN)_6]$ bilden[13, 15, 59, 142, 148, 536, 607, 687, 721]).

3. Einwirkung von Blausäure auf $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösungen führt zu $Fe^{II}R_2[Fe^{II}(CN)_6]$, indem zuerst $Fe(CN)_6''''$ gebildet wird[60, 127, 687, 721]).

4. Reduktion von Ferricyaniden oder Ferri-ferrocyaniden, z. B. $Fe(CN)_6'''$ mit H_2S[673]), von Ferri-ferricyanid mit S_2O_3'' (Haller[897])), von Berlinerblau (löslich oder unlöslich) mit H_2S (Robiquet[22])) oder mit $SnCl_2 + HSO_3'$ (S_2O_4'') (Kohn[662])) oder Ammoniumoxalat im Licht[687]); von besonderem Interesse ist es, daß lösliches Berlinerblau (S. B 568) auch durch $Fe(CN)_6''''$ zu Ferro-ferrocyanid reduziert wird (Reindel[182]), Müller, Stanisch[719, 720]), Müller[754]), Müller, Lauterbach[987])), wobei $Fe(CN)_6'''$ entsteht. Diese Reduktion entspricht dem Übergang eines Farbstoffes in seine Leukoverbindungen.

Eigenschaften. Die aus Lösungen erhaltenen Ferro-ferrocyanide sind weiße bis gelbliche, mehr oder weniger deutlich kristallinische Verbindungen von geringer Löslichkeit. Sie werden von Alkalien alle leicht zersetzt, sind aber — wie ihre Darstellung zeigt — gegen Säuren beständig. Die in der Kälte dargestellten sind nach den oben angeführten Autoren durch Sauerstoff leicht oxydierbar, wobei Berlinerblau entsteht; die nach 2a dargestellten sind durch O_2 nur schwierig, wohl aber durch H_2O_2 oder HNO_3 oxydierbar, wodurch sie zum Teil in Williamsons Violett übergehen (Hofmann und Mitarbeiter[607, 627, 629, 687])).

Einzelne Ferro-ferrocyanide.

$Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$ und $Fe^{II}H_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$. Die erste dieser Verbindungen kann wasserfrei mit Sicherheit auf trockenem Wege erhalten werden (s. S. B 480); auf nassem Wege entstehen beide Verbindungen nur dann, wenn die erzeugenden Lösungen frei von $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$ sind, wenn man also unter Benutzung von $H_4[Fe(CN)_6]$ nach 1, 2a oder 2b arbeitet.

Hierbei soll vorwiegend nach Müller, Treadwell[721]) $Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$, nach Hofmann und Mitarbeitern[607, 687]) aber $Fe^{II}H_2[Fe^{II}(CN)_6]$ entstehen.

$Fe^{II}K_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$ wird nach 1 und 2a erhalten, wenn man von $K_4[Fe(CN)_6]$ ausgeht; bei Überschuß von $Fe^{\cdot\cdot}$ entstehen aber Gemische mit $Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ (etwa $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_3$[721])). Ein reines Präparat in würfligen Kristallen wird erhalten[607]), wenn man kaltgesättigte $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung mit dem gleichen Volumen H_2SO_4 (20%) 40 Stunden auf 90° erwärmt, und den Rückstand unter Luftausschluß wäscht und trocknet. Nach Hofmann und Mitarbeitern[607, 687, 627, 629]) ist das kaltgefällte Produkt (nach 1) sehr leicht oxydierbar, während das in heißer, stark saurer Lösung (nach 2a) erzeugte wasserärmere nicht durch Luft, sondern nur durch H_2O_2 oder HNO_3 (zu Williamsons Violett) oxydierbar ist; deswegen wird das letzte als Polymerisationsprodukt angesehen. Da aber mit Steigerung von Temperatur und Säuregrad auch die Kristallgröße anwächst, so spielt diese möglicherweise eine maßgebende Rolle. Die analogen Verbindungen

$Fe^{II}(NH_4)_2[Fe^{II}(CN)_6]$, sowie **$Fe^{II}NH_4H[Fe^{II}(CN)_6]$** und **$Fe^{II}KH[Fe^{II}(CN)_6]$** sind ebenfalls beschrieben worden (Hofmann, Arnoldi, Hiendlmaier[687])); desgleichen $Fe^{II}Na_2[Fe^{II}(CN)_6]$[721, 148]).

„Unlösliches Ammoniumferrocyanid“ $(NH_4)_2Fe^{II}(CN)_4$ = $(NH_4)_6Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_2$ bildet sich nach Hand[640]) bei der technischen Gasreinigung nach dem nassen Verfahren als gelbliche kristallinische Verbindung und ist nach[1155]) als $(NH_4)_6[Fe_3^{II}(CN)_{12}]$ wegen seiner Beständigkeit gegen NH_3 zu betrachten.

Eisen(2)-Eisen(3)-cyanide.

(Ferri-ferrocyanide, Ferro-ferricyanide und gemischte Verbindungen.)

Alle Eisencyanverbindungen, die Fe^{II} und Fe^{III} nebeneinander enthalten, sind durch intensiv blaue Färbung ausgezeichnet; sie werden als Eisencyanfarben oder Berlinerblau (im weiteren Sinne) oder Eisencyanblau bezeichnet.

Geschichtliches.

Die Entdeckung des „Berlinerblau“ ist bereits S. B 465 behandelt worden. 1752 stellte Macquer[1g]) aus Berlinerblau erstmalig gelbes Blutlaugensalz her und konnte aus diesem den Farbstoff zurückgewinnen. Scheele[5]) (1782), welcher zuerst die Blausäure aus Berlinerblau bereitete, vermutete bereits, daß in diesem das Eisen in zwei verschiedenen Oxydationsgraden vorkommt, er konnte auch Berlinerblau aus Blausäure und Eisenhydroxyd gewinnen. Proust[7b]) (1797) und Berzelius[33, 24]) unterschieden lösliches und unlösliches Berlinerblau. Der von Gmelin[28]) zuerst aus $Fe(CN)_6'''$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ hergestellte blaue Farbstoff wurde von Arthur & Turnbull in Glasgow von etwa 1845 an technisch erzeugt und blieb als Turnbullsblau im Handel*); die ersten chemischen Untersuchungen darüber sind von Wöhler[52]) und Williamson[74]) ausgeführt.

Die Eisencyanfarben sind als Farbstoffe auch heute noch von Bedeutung (s. Technologie S. B 642); als Ausgangsmaterial für die Blutlaugensalze, Blausäure und die Cyanide waren sie bis zum Aufkommen der Cyanidsynthesen (etwa 1900) von erheblicher Wichtigkeit.

Von den Autoren, welche unsere heutige Auffassung der Eisencyanblauarten entscheidend beeinflußt haben, sind zu nennen Skraup, Chrétien, Hofmann und Mitarbeiter, Messner, Reihlen und Zimmermann und insbesondere E. Müller und Mitarbeiter; ihre Ansichten werden unten näher besprochen werden.

---

*) Eine Veröffentlichung über den Farbstoff unter Turnbulls Namen war nicht auffindbar; Turnbull war ein Großvater von William Ramsay.

Übersicht.

Bildung und Darstellung.

Die blauen Fe^{II}—Fe^{III}-cyanide werden erhalten:

1. aus $Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ } in neutraler oder saurer Lösung bei beliebigen
2. aus $Fe(CN)_6'''$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ } Mischungsverhältnissen;
3. durch Oxydation von Ferro-ferrocyaniden;
4. durch Reduktion von Ferri-ferricyaniden;
5. durch Einwirkung von HCN oder Cyaniden auf Eisenverbindungen, wenn Fe^{II} und Fe^{III} bereits vorhanden sind, oder gebildet werden können.

Eigenschaften.

Einheitlichkeit. Nur in einigen Fällen und nur unter bestimmten Bedingungen gelingt es, (praktisch) einheitliche Stoffe zu erhalten. Die Mehrzahl der nach den obigen Bildungsweisen erzeugten Produkte sind nach E. Müller (s. S. B 568) als Gemische (feste Lösungen, häufig mit einem vorwiegenden Bestandteil) zu betrachten. Dies gilt insbesondere auch für die technischen Produkte.

Wassergehalt. Alle Fe^{II}-Fe^{III}-cyanide (Ausnahme S. B 576) enthalten mehr oder weniger Wasser, das sie über Trockenmitteln oder bei 100° teilweise, vollständig aber nur unter Zerfall abgeben; ein Teil des Wassers ist chemisch gebunden. In absolutem Alkohol hergestellte Blauarten enthalten Alkohol (S.B 576).

Formart. Mit ganz verschwindenden (z. T. noch unsicheren) Ausnahmen (S. B 576) sind alle Fe^{II}-Fe^{III}-cyanide amorph und kolloidähnlich.

Farbe. In gewissen Grenzen ist die Färbung der Blauarten von der Zusammensetzung, dem Wassergehalt, der Teilchengröße abhängig und veränderlich von reinem Blau bis tiefem Violettblau; vielfach wird ein metallischer (kupferiger) Oberflächenreflex beobachtet. Die Farben spielen in der Technologie der Blausorten eine wichtige Rolle (s. S. B 643).

Magnetismus. Fe^{II}-Fe^{III}-cyanide sind paramagnetisch (Näheres s. S. B 572 u. B 574).

Löslichkeit. Fe^{II}-Fe^{III}-cyanide bilden keine echten Lösungen. Die als „lösliches Blau" bezeichneten Sorten (s. S. B 561) liefern mit reinem Wasser eine tiefblaue Kolloidlösung, aus der sie in üblicher Weise wieder ausgeflockt werden können. „Unlösliche Blauarten" sind nicht in reinem Wasser, wohl aber in Oxalsäurelösung, z. T. auch in sauren oder neutralen Oxalaten oder Tartraten peptisierbar; bei Überschuß der letzten und bei Erwärmen entfärben sich die Kolloidlösungen unter Bildung von $Fe(CN)_6''''$ und Eisenalkalioxalat (-tartrat). — Williamsons Violett ist weder in H_2O noch in Oxalsäurelösung kolloid löslich. (Vgl. Kolloidchemie, S. B 625.) — Durch konzentrierte HCl- oder starke H_2SO_4-Lösung werden die Blauarten unter Entfärbung gelöst; trotzdem sie beim Verdünnen dieser Flüssigkeiten wieder ausfallen, handelt es sich natürlich um eine Auflösung unter Zersetzung. — In organischen Lösungsmitteln sind die Blausorten nicht löslich.

Chemisches Verhalten. Fe^{II}-Fe^{III}-verbindungen sind, wie ihre Verwendung als Farbstoffe lehrt, im trocknen Zustande beständig, bei $\sim 150°$ bereits tritt Zerfall ein. Im Licht ist Turnbullsblau viel weniger beständig als Berlinerblau; das erste ist auch in feuchtem Zustande leicht oxydierbar. Über das Verhalten der Blauarten im Licht und in Gegenwart andrer Substanzen (Sensibilisierung durch ZnO) siehe Eibner, Gerstacker[804]), Böhi[1288]). Gegen verdünnte

Säuren sind die Blauarten recht beständig. Konzentriertes HCl und H_2SO_4 lösen unter Zersetzung in $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Eisencyanwasserstoffsäure. Alkalien oder alkalisch reagierende Salze zersetzen mehr oder weniger schnell; auf dies Verhalten wird eine Unterscheidung verschiedener Blausorten begründet; auch KF-Lösungen zersetzen zu K_3FeF_6 und $K_4Fe(CN)_6$; ähnlich wirken Alkalioxalate oder -tartrate bei höherer Konzentration und Erwärmen.

Über das Verhalten gegen Reduktions- und Oxydationsmittel wird später berichtet.

Einteilung der Fe^{II}-Fe^{III}-cyanide.

Die Eisencyanblausorten sind lange Zeit im wesentlichen nach den zu ihrer Darstellung benutzten Ausgangsstoffen sowie nach ihren Eigenschaften eingeteilt und benannt worden; auch heute noch ist ihre rationelle Zusammensetzung nicht ausreichend bekannt, um sie zur Grundlage einer Systematik machen zu können. Die Benutzung der historischen Namen ist daher unvermeidlich. Aus Gründen, die später näher erläutert sind, werden in der folgenden Zusammenstellung (und auch weiterhin) alle Eisencyanblauarten als Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ oder einer Ferro-ferricyanwasserstoffsäure $H(Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6)$ formuliert.

Eisencyanblauarten.

Unlösliches Berlinerblau, $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 = Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$, hergestellt aus $Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ im Überschuß. Hierzu gehören auch einige Verbindungen $RFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ ($R = H, NH_4$), die in Wasser unlöslich sind.

Unlösliches Turnbullsblau, $Fe^{II}Fe_2^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2 = Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2$ oder $KFe^{II}Fe_3^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 = KFe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$, aus $Fe(CN)_6'''$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ im Überschuß; Zusammensetzung unsicher; an Luft oxydierbar.

Lösliches Berlinerblau und lösliches Turnbullsblau sind übereinstimmend $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] = K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ und werden erhalten aus $Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Fe(CN)_6'''$ und $Fe^{\cdot\cdot}$, wenn das einfache Ion n i c h t im Überschuß ist. Nach der Zersetzlichkeit durch NH_3 werden mehrere Arten unterschieden. Das K kann durch Na, H, oder NH_4 (Monthiersblau) vertreten sein.

Williamsons Violett. $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] = K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ wird durch Oxydation von $K_2Fe^{II}(Fe^{II}(CN)_6)$ hergestellt und unterscheidet sich von den vorangehenden Verbindungen durch Unlöslichkeit in Wasser oder Oxalsäurelösung.

Eisencyanblauarten mit anormalen Bestandteilen sind praktisch bedeutungslos. Zu ihnen werden weiterhin gezählt die basischen, die alkoholhaltigen und die alkylierten Blauarten.

Empirische und rationelle Zusammensetzung der Eisencyanblauarten.

Während in der Regel zuerst die Bruttoformel einer Verbindung und dann erst ihre Konstitution durch Spaltung, Synthese, Reaktionen usw. ermittelt wird, ist es — ähnlich wie bei sehr verwickelten organischen Stoffen — bei den Blauarten nicht möglich gewesen, diesen Weg zu gehen, weil eine einwandfreie Bestimmung der Bruttoformeln vielfach noch nicht durchführbar war.

Die Gründe hierfür sind folgende:

1. Alle Blauverbindungen (mit verschwindenden, noch zweifelhaften Ausnahmen) sind amorph, haben Kolloidcharakter und neigen dementsprechend zu starken Absorptionen. Eine Reinigung nach den üblichen Methoden ist nur in beschränktem Maße möglich.

2. Ein Teil der Blauverbindungen, der extraradikales Fe^{II} enthält, ist leicht oxydierbar, z. B. durch Luftsauerstoff; ohne geeignete Schutzmaßregeln (die vielfach nicht angewandt wurden) ist also mit einer Veränderung des ursprünglichen Präparates zu rechnen.

Man hat deswegen die indirekte Analyse zur Aufklärung der Blauarten benutzt (s. S. B 567), aber dies Verfahren ist nur anwendbar, wenn vorher die Grundfrage geklärt ist, in welcher Form der Komplexteil der Molekel vorhanden ist.

Verschiedene Auffassungen der Eisencyanblauarten.

Es ist sicher, daß alle Blauarten Fe^{II} und Fe^{III} enthalten, da die Fe^{II}-ferrocyanide weiß gefärbt sind und das Fe^{III}-ferricyanid braun und löslich ist; sicher ist auch, daß es sich — abgesehen von einem meist vorhandenen mehr oder weniger beträchtlichen Gehalt an K, Na, NH_4, H usw. — um Eisensalze der Ferro- oder Ferricyanwasserstoffsäure handelt.

Auf dieser Grundlage sind 4 verschiedene Auffassungen entwickelt worden:

1. Die Eisencyanblauarten sind z. T. Ferro- z. T. Ferricyanide. Während das gewöhnliche Berlinerblau nach seiner Darstellung als Ferri- oder Ferri-Alkalisalz der $H_4Fe(CN)_6$, also als $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ allgemein betrachtet wurde, hat man, ebenso allgemein und gleichfalls auf die Darstellung gestützt, Turnbullsblau als Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure behandelt (vgl. z. B. Williamson[74]), Reindel[182]), Eibner, Gerstacker[794, 804])) sowie die Zusammenfassung in Graham-Otto, Lehrb. IV, 694 (1889)). Diese landläufige Meinung ist auch heute noch anzutreffen.

2. Alle Blauarten sind Ferrocyanide (Literatur s. unten).

3. Alle Blauarten sind Ferricyanide (Wyrouboff[251]), Woringer[788])).

4. Alle Blauarten sind Abkömmlinge eines mehrkernigen Komplexes $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$, (Skraup[248]), Chrétien[584]), Reihlen, Zimmermann[1155]), Cambi, Clerici[1165])).

Formulierungsmöglichkeiten.

Um zu diesen Anschauungen Stellung nehmen zu können, ist es zweckmäßig, die entsprechenden Formeln zu vergleichen. In Tabelle 31 sind die einfachsten Verbindungen, die sich rein formal aus $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ (sowie K^I) ableiten lassen, zusammengestellt, wobei auch der Vollständigkeit halber $[Fe^{II}(CN)_6Fe^{III}(CN)_6]$-Verbindungen angenommen worden sind, die tatsächlich fast nie berücksichtigt wurden.

Tab. 31. Die einfachsten aus $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $K^{\cdot}$ ableitbaren Formeln.

	Rationelle Formel	Bruttoformel	$Fe^{II}:Fe^{III}$	$Fe:Fe(CN)_6$	$R=[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$
1	$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$	$Fe_7(CN)_{18}$	3 : 4	4 : 3	$Fe^{III}R_3$
2	$Fe^{III}_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_2$	$Fe_5(CN)_{12}$	3 : 2	3 : 2	$Fe^{II}R_2$
3	$Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$	$Fe_5(CN)_{12}$	3 : 2	3 : 2	$Fe^{II}R_2$
4	$Fe^{III}Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_3$	$Fe_7(CN)_{18}$	3 : 4	4 : 3	$Fe^{III}R_3$
5	$Fe^{III}Fe^{II}_2[Fe^{II}(CN)_6][Fe^{III}(CN)_6]$	$Fe_5(CN)_{12}$	3 : 2	3 : 2	$Fe^{II}R_2$
6	$Fe^{III}_2Fe^{II}_2[Fe^{II}(CN)_6][Fe^{III}(CN)_6]_2$	$Fe_7(CN)_{18}$	3 : 4	4 : 3	$Fe^{III}R_3$
7	$Fe^{III}_3Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_2[Fe^{III}(CN)_6]$	$Fe_7(CN)_{18}$	3 : 4	4 : 3	$Fe^{III}R_3$
8	$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$	$KFe_2(CN)_6$	1 : 1	1 : 1	KR
9	$K_5Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2$	$K_5Fe_3(CN)_{12}$	2 : 1	1 : 2	$KR \cdot K_4[Fe(CN)_6]$
10	$K_3Fe^{II}Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2$	$K_3Fe_4(CN)_{12}$	3 : 1	2 : 2	$KR \cdot K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$
11	$KFe^{II}_2Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2$	$KFe_5(CN)_{12}$	4 : 1	3 : 2	$KR \cdot Fe^{II}_2[Fe^{II}(CN)_6]$
12	$KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$	$KFe_2(CN)_6$	1 : 1	1 : 1	KR
13	$KFe^{II}Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_2$	$KFe_4(CN)_{12}$	1 : 3	2 : 2	$KR \cdot Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$

Betrachtet man die alkalifreien Verbindungen 1—7, so sieht man, daß weder die Bruttoformel, noch die Bestimmung von GesamtFe^{II} : Gesamt-Fe^{III} oder von Fe : $Fe(CN)_6$ die Aufstellung einer rationellen Formel (wie sie Spalte 1 enthält) ermöglicht, da für 7 verschiedene rationelle Formeln sich nur 2 verschiedene Bruttoformeln und 2 verschiedene Werte der Verhältnisse Fe^{II} : Fe^{III} oder Fe : $Fe(CN)_6$ ergeben. Eine rationelle Formel lediglich aus der Analyse wäre erst ableitbar, wenn man sowohl im komplexen wie im nichtkomplexen Teil der Verbindung das Verhältnis Fe^{II} : Fe^{III} bestimmt.

Die Eisencyanblauarten als einkernige Komplexe.

Ergebnisse der chemischen Analyse.

Ein Weg zur Entscheidung zwischen den Formeln der Tabelle 31 schien gegeben durch die Zerlegbarkeit aller Blauarten durch alkalische Stoffe (NaOH, Na_2CO_3, NH_4OH, NH_4HCO_3), wobei der Cyanidkomplex gelöst, das nichtkomplexe Eisen als Hydroxyd gefällt wird. Diese Reaktion ist sehr häufig bis in die neuere Zeit (Reindel[182]), Woringer[788])) angewandt worden, um die näheren Bestandteile der Blausorten zu bestimmen. Die Ergebnisse, die sich in den oben mitgeteilten verschiedenen Auffassungen der Blauarten (Nr. 1—3) spiegeln, waren widerspruchsvoll, und zwar deswegen, weil die Spaltprodukte der Blauarten miteinander in Wechselwirkung treten. Bereits Skraup[248]) hatte 1876 darauf hingewiesen, daß $Fe(OH)_3$ durch $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe_3O_4 \cdot aq$ reduziert, andererseits $Fe(OH)_2$ durch $Fe(CN)_6'''$ zu $Fe(OH)_3$ oxydiert wird. Dies ist von Messner[457]) bestätigt worden; er sowohl wie insbesondere E. Müller[719, 834]) betonen, daß die Alkalispaltung niemals über die näheren Bestandteile der Blauarten Auskunft geben kann, weil stets die Gleichgewichtsreaktion

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$$

wirksam wird, die allein für die feststellbaren Endprodukte maßgebend ist, einerlei von welchen Stoffen man ausgeht (vgl. unten). Das Bestehen dieses Gleichgewichtes ist nun nach Müller[834]) auch die Ursache, daß grundsätzlich chemische Umsetzun-

gen der $Fe^{II}Fe^{III}$-cyanide über ihre rationelle Formel keine Entscheidung bringen können. Wenn Hofmann und Mitarbeiter[607, 687]) das durch Einwirkung von H_2O_2 auf $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ entstehende unlösliche Berlinerblau für ein Ferri-ferrocyanid ansprechen, weil H_2O_2 nur $Fe(CN)_6'''$ reduziert, nicht aber $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, so ist diese Folgerung anfechtbar, weil das Verhalten von H_2O_2 in einem Gemisch von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$ nicht aus dem Verhalten gegen die einzelnen Ionen vorausgesagt werden kann und weil nach eingetretener Reduktion von $Fe(CN)_6'''$ zu $Fe(CN)_6''''$ wiederum die Reaktion $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$ wirksam wird. Ebenso steht es, wenn Eibner und Gerstacker[804]) bei der Reduktion von $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ durch SO_3'' schließen, daß das entstehende Blau ein Ferro-ferricyanid sei, weil SO_3'' nur $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht aber $Fe(CN)_6'''$ reduziere (Müller[834])). Von der Müllerschen Kritik dürfte unberührt bleiben die folgende Betrachtung, die sich an Hofmanns Beweisführung anschließt: unlösliches Berlinerblau ist als $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ zu betrachten, weil es trotz seines Fe^{II}-gehaltes mit O_2 oder H_2O_2 nicht oxydierbar ist; es entsteht nun durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aus löslichem Berlinerblau, welches demnach auch ein Ferrocyanid sein muß; da andererseits aber aus löslichem Berlinerblau durch $Fe^{\cdot\cdot}$ unlösliches Turnbullsblau entsteht, so ist auch dies als Ferrocyanid zu betrachten.

Ergebnisse physikochemischer Betrachtungen.

Müller und Stanisch[719]) haben versucht, unabhängig von Folgerungen aus chemischen Umsetzungen zu Aussagen über die Natur der Blauarten zu kommen. Aus den bekannten Normalpotentialen der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$ und $Fe(CN)_6''' + \ominus \rightleftarrows Fe(CN)_6''''$ berechnen sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$ zu $k = [Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\ [Fe(CN)_6'''']/[Fe^{\cdot\cdot}]\ [Fe(CN)_6'''] = \sim 10^{-5}$, d. h. es würde eine praktisch fast vollständige Umwandlung von links nach rechts eintreten. (Tatsächlich hat Woringer[788]) aus allen Blauarten durch $(NH_4)_2CO_3$ in der Hitze bis zu 95% Ferricyanid erhalten, was er allerdings anders deutet.) Hieraus läßt sich aber noch keineswegs eine Aussage über die ausfallenden Niederschläge machen, da für deren Bildung ihr Löslichkeitsprodukt maßgebend ist. Wenn z. B. das Löslichkeitsprodukt L_0 einer Verbindung $KFe^{III}(Fe^{II}(CN)_6)$ sehr viel kleiner ist, als L_i der entsprechenden Verbindung $KFe^{II}(Fe^{III}(CN)_6)$, so wird sich das Ferrocyanid $KFe^{III}(Fe(CN)_6)$ abscheiden und dadurch wird sich in diesem Fall — trotzdem in Lösung das System $Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$ vorherrscht — die Gesamtreaktion $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$ so abspielen, als ob eine einfache Umsetzung (ohne Ladungsänderung in Lösung) stattfände. Hieraus ergibt sich aber, daß von den zwei obengenannten Stoffen nur der eine stabil ist, also kann ein Gemisch beider nicht bestehen, weil derjenige mit dem größeren Löslichkeitsprodukt sich — unter Vermittlung des Gleichgewichtes in der Lösung — in denjenigen mit dem kleineren Löslichkeitsprodukte (nach bekannten Grundsätzen) umwandeln müßte. Nur in dem (sehr unwahrscheinlichen) Falle, daß $L / L_i = [Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\ [Fe(CN)_6'''']/[Fe^{\cdot\cdot}]\ [Fe(CN)_6'''] = k$, könnten die beiden Stoffe nebeneinander bestehen. Aus diesen Überlegungen schließen Müller und Stanisch[719]) und Müller[834]), daß im Gleichgewicht ein Produkt der Zusammensetzung $K_mFe_n(Fe(CN)_6)_p$ unabhängig von der Natur der Ausgangsstoffe entweder nur ein Ferro-ferricyanid oder ein Ferri-ferrocyanid sein kann; daß vorübergehend verschiedene (isomere) Produkte entstehen können, sei nicht ausgeschlossen.

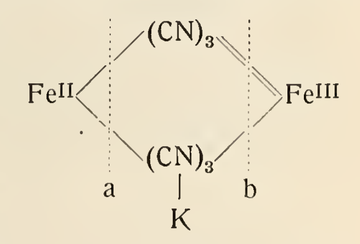
Eine Entscheidung, ob im gegebenen Falle Ferro-ferricyanide oder Ferri-ferrocyanide vorliegen, ist nach Müllers Betrachtungen nur möglich, wenn man die Löslichkeitsprodukte der fraglichen Stoffe oder mindestens deren Verhältnis kennt.

Da diese Größen z. Z. aber weder meßbar noch berechenbar sind, so lassen sie sich nur schätzen. Nach der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie wird die Löslichkeit der aus den schwächeren (stärker geladenen) Ionen $Fe^{\cdots}$ und $Fe(CN)_6''''$ gebildeten Verbindungen wesentlich kleiner sein, als die der Verbindungen aus den stärkeren (weniger geladenen) Ionen, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$; deswegen ist wahrscheinlich für alle Blauarten das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte $L_0/L_i < k$, was nach den obigen Auseinandersetzungen bedeuten würde, daß sie alle als Ferri-ferrocyanide zu betrachten sind. Müller[834, 719, 896]) (S. 349) betont ausdrücklich, daß diese Annahme wahrscheinlich, aber nicht bewiesen ist. Es mag noch hinzugefügt werden, daß die Anwendung der Müllerschen Betrachtungsweise auf Kolloide etwas bedenklich scheint, besonders, da Müller selbst (s. unten) die Blauarten als „feste Lösungen" betrachtet.

Vor Müller haben bereits Hofmann und Mitarbeiter[607, 627, 687]) die Auffassung vertreten, alle Blauarten seien Ferrocyanide.

Die Eisencyanblauarten als mehrkernige Komplexe.

Um die von ihm nachgewiesene Identität von löslichem Berliner- und Turnbullsblau zu veranschaulichen, hat Skraup[248, 257]) die nachstehende, der älteren Valenztheorie entsprechende Formel aufgestellt, die zeigt, daß aus $Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdots}$ (Linie b) oder aus $Fe(CN)_6''' + Fe^{\cdot\cdot}$ (Linie a) ein und dieselbe Verbindung entstehen kann. Im Sinne der Wernerschen Auffassung bedeutet die Formel, daß in einem zweikernigen Komplex $(CN)_6$ sowohl zu Fe^{II} wie zu Fe^{III} in Koordination stehen.



Eine ähnliche Anschauung ist später von Chrétien[584]) ausgesprochen worden, indem er lösliches Berliner- und Turnbullsblau als Abkömmlinge einer Säure $(Fe_2(CN)_6)H$ — die er allerdings unrichtig als Diferrocyanwasserstoffsäure bezeichnet — auffaßt. Der Gedanke, in den Blauarten zweikernige Komplexe $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ anzunehmen, ist neuerdings von Reihlen, Zimmermann und v. Kummer[1155, 1283, 1305]) eingehend wieder behandelt worden, wobei sie zur Begründung allerdings nur die Analogie mit anderen komplexen Metallferrocyaniden (s. Doppelferrocyanide) beibringen können, bei denen aus der Addition von NH_3 oder dem Leitvermögen gewisse Aussagen über die Zugehörigkeit des Metalls zum Ferrocyanidkomplex möglich sind.

Ohne auf die z. Teil sehr spezialisierten und vielleicht nicht ausreichend begründeten Konstitutionsformeln von Reihlen und Mitarbeitern einzugehen, sollen hier nur einige aus der Annahme eines zweikernigen Komplexes sich ergebende Folgerungen mitgeteilt werden.

Man erkennt, daß durch die Formulierung der Blauarten als $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$-verbindungen die Frage: Ferri- oder Ferrocyanide überhaupt bedeutungslos wird. Gleichzeitig finden die widersprechenden Ergebnisse der Alkalizersetzung (auch ohne Heranziehung des Gleichgewichtes $Fe^{\cdots} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$) ihre Deutung. Wie die letzte Spalte der Tabelle 31 zeigt, erhält man für alle Blauarten überraschend einfache Formeln, aus denen hervorgeht, daß nur zwei verschiedene alkalifreie Blauarten möglich sind, von denen bei der einen $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ $^1/_7$ des Gesamteisens durch SO_3'' reduzierbar, bei der anderen $Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2$ $^1/_5$ des Gesamteisens durch H_2O_2 oxydierbar sein soll, was mit der Erfahrung angenähert quantitativ übereinstimmt.

Die Woringersche Oxydationsregel[876]), wonach in dem als Ferricyanid betrachteten Turnbullsblau nur so viel Fe^{II} oxydierbar ist, wie $Fe(CN)_6'''$-Reste vorhanden sind, ist aus der Zweikernformulierung unmittelbar ablesbar.

Auch die Umwandlungen der Blauarten ineinander lassen sich sehr einfach formulieren, z. B.:

$2\,K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6] + Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,K^{\cdot} + Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2$ (unlösl. Turnbullsblau)
$3\,K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6] + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 3\,K^{\cdot} + Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ („ Berlinerblau)
$3\,Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 3\,Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ (unlösl. Berlinerblau)

Eine Stütze der mehrkernigen Formeln bilden auch die Erfahrungen mit $Fe_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ (farblos), $Fe_3^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_2$ (rot), $Fe_3^{II}[Mn^{III}(CN)_6]_2$ (blaugrün); die beiden letzten werden durch Alkali in $Cr(OH)_3$ bzw. $Mn(OH)_3$ und $Fe^{II}(CN)_6''''$ gespalten, das erste zerfällt in $Co(CN)_6''' + Fe(OH)_2$ (Strauß[459]), Cambi, Clerici[1165])); hiernach nehmen Cambi, Clerici bei den stark gefärbten Verbindungen — und auch bei den Blauarten — die zweikernige Formel an; das abweichende Verhalten von $Fe_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ stützt diese Auffassung.

Auch die tiefe Färbung der Blauarten kann im Sinne der zweikernigen Formeln gedeutet werden; Hofmann und Mitarbeiter[687]) sowie Wells[974a]) hatten Elektronenoscillationen zwischen Fe^{II} und Fe^{III} als Ursache der Färbung angesehen. Nach Hantzsch[748a]) ist die Farbvertiefung bei Salzbildung aus schwach gefärbten Ionen nur erklärlich durch wesentliche Änderung des Komplexes.

Im Widerspruch mit der Formulierung $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ stehen nach Davidson und Welo[1242]) die magnetischen Messungen an löslichem und unlöslichem Berlinerblau, die nicht nach dieser Formel deutbar sind.

Über die Frage, ob $Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2$ und $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ als echte oder Pseudosalze zu formulieren sind, vgl. Reihlen und Mitarbeiter.

Wassergehalt der Blauarten.

Mit Ausnahme des Ammoniumvioletts $NH_4Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (S. B 576) sind alle Blauarten wasserhaltig; die ältere Auffassung, daß der Wassergehalt für die Farbe verantwortlich sei, besteht aber jedenfalls nicht zu Recht. Doch ist nach Hofmann und Mitarbeitern[607, 627, 629]) mindestens ein Teil des H_2O-Gehaltes konstitutionell; auch Reihlen und Zimmermann nehmen in ihren mehrkernigen Formeln einen wesentlichen H_2O-Gehalt an. Die vorliegenden Wasserbestimmungen werden bei der Besprechung der einzelnen Stoffe mitgeteilt.

Recht auffällig ist die von Cherix[699]) bei Untersuchung technischer Blausorten festgestellte Tatsache, daß der Wassergehalt sinke, wenn der Kaliumgehalt steigt; seine Zahlen sind nebst weiteren von Heine bei Woringer[876]) angeführten in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tab. 32. Beziehungen von Kalium- und H_2O-Gehalt von Eisencyanblausorten.

Cherix[699])			Heine[876])	
K-Gehalt %	H_2O (100°) %	H_2O (lufttr.) %	K-Gehalt %	H_2O (im Vakuum über P_2O_5) %
11,35	1,57	4,87	11,55	4,71
9,80	3,81	10,61	11,33	4,44
8,68	5,76	13,51	4,00	15,63
7,05	8,54	18,04	0,92	18,60
0,28	11,69	29,58	1,87	20,55

Eine Deutung wäre darin zu finden, daß der Elektrolyt (K) die Aussalzung des Kolloids vervollständigt und die Wasserbindung herabsetzt.

Ermittelung der Zusammensetzung der Eisencyanblauarten durch indirekt-chemische und physikochemische Verfahren.

Bei den meisten Untersuchungen der Blauarten war das Bestreben darauf gerichtet, Verbindungen konstanter Zusammensetzung herzustellen und zu charakterisieren (s. die Beschreibung der einzelnen Eisencyanblauarten S. B 571). Im Gegensatz hierzu haben E. Müller und mehrere seiner Schüler die Frage nach der Natur der Fe^{II}-Fe^{III}-cyanide dadurch zu lösen versucht, daß sie die Abhängigkeit der Zusammensetzung dieser Stoffe vom Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe ermittelten. Da die direkten Analysen die oben bereits besprochenen Schwierigkeiten erwarten ließen, benutzten sie eine indirekte Analysenmethode, die später durch physikochemische Messungen ergänzt wurde.

Das indirekt-chemische Verfahren.

Das Verfahren bestand darin, daß bestimmte Volumina von $Fe^{\cdots}$- und $Fe(CN)_6''''$-oder $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe(CN)_6'''$-Lösungen bekannten Gehaltes gemischt, und nach Absetzen des entstandenen Niederschlags in der Flüssigkeit das Verhältnis des komplexgebundenen Eisens zum nichtkomplexen Eisen und das Verhältnis von Fe^{II} : Fe^{III} bestimmt wurde; hieraus ließen sich dann dieselben Verhältnisse für den Niederschlag berechnen. Der Vorzug dieses Verfahrens liegt darin, daß die Schwierigkeiten des Auswaschens und die durch Luftsauerstoff bedingten Störungen ausgeschaltet sind. Allerdings ist auf diesem Wege eine eindeutige Feststellung der Zusammensetzung ohne weiteres nicht möglich, auch dann nicht, wenn der K-Gehalt ermittelt und berücksichtigt wird. Die Tabelle 31 zeigt, daß die Angaben $Fe(CN)_6$: Fe und Fe^{II} : Fe^{III} nicht zu einer rationellen Formel führen können, insbesondere ist die Frage, ob Ferro- oder Ferricyanide vorliegen, auf diesem Wege nicht entscheidbar. E. Müller ist durch Überlegungen anderer Art, die oben besprochen worden sind, in Übereinstimmung mit Hofmann zu der Auffassung gelangt, daß alle Blauarten als Ferrocyanide zu betrachten seien. Unter dieser — nicht streng beweisbaren — Annahme sind die Versuchsergebnisse gedeutet worden; sie lassen sich natürlich ebenso einfach durch zweikernige Formeln darstellen.

Übersicht der Arbeiten von E. Müller und seinen Schülern.

Müller und Stanisch [719]) begründen die Auffassung, daß alle Blauverbindungen Ferrocyanide sind und untersuchen die Reaktionen $FeCl_3 + K_4Fe(CN)_6$ und $FeCl_2 + K_3Fe(CN)_6$. Müller und Stanisch [720]) befassen sich mit denselben Reaktionen in neutraler und saurer Lösung und bestimmen den K-Gehalt der Niederschläge. Müller [754]) (mit Wegelin, Diefenthäler, Treadwell) wiederholen die früheren Versuche und dehnen sie auf $H_4Fe(CN)_6$ und $H_3Fe(CN)_6$ aus. Müller [836]) untersucht die Umwandlungen von Berliner- in Turnbullsblau und umgekehrt. Müller [834]) faßt die früheren Ergebnisse zusammen, verteidigt sie gegen Angriffe von Woringer und Eibner und Gerstacker und setzt sich auch mit K. A. Hofmann auseinander. Müller und Lauterbach [987]) untersuchen die Reaktion $Fe^{\cdots} + Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$ potentiometrisch und beweisen hierdurch die Identität des auf verschiedenen Wegen erzeugten $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$. Da die älteren Untersuchungen durch die neueren in einigen Punkten berichtigt sind und

auch die Deutung der Versuche im Laufe der Zeit etwas geändert ist, so sollen die Ergebnisse nach der jüngsten Darstellung (Müller, Lauterbach[987]) wiedergegeben werden:

Ergebnisse der indirekten Analyse.

Um die auf diesem Gebiet etwas schwerfälligen gebräuchlichen Formeln zu vermeiden, hat Müller die folgende Bezeichnungsweise eingeführt:

Fe $= Fe^{II}$ oder Fe^{III} (nicht komplex) Fec $= Fe^{II}(CN)_6$ oder $Fe^{III}(CN)_6$,
Feo $= Fe^{II}$ „ „ Feoc $= Fe^{II}(CN)_6$,
Fei $= Fe^{III}$ „ „ Feic $= Fe^{III}(CN)_6$.

Die Reaktion $Fe(CN)_6'''' + Fe^{\cdots}$.

Die Fig. B 150 zeigt die Verhältnisse bei der Umsetzung von $FeCl_3$ mit $K_4Fe(CN)_6$. Abscisse ist das Mischungsverhältnis M von $K_4Fe(CN)_6 : FeCl_3$ (Volumina der 0,1 molaren Lösung); Ordinate ist für die ausgezogene Kurve das Verhältnis Fec : Fe, für die gestrichelte Kurve das Verhältnis Feo : Fei im Niederschlag. Von a bis aufwärts zu einem Verhältnis M = 0,75 (b) besteht der Niederschlag allein aus Fei_4Feoc_3 (unlösliches Berlinerblau); die Lösungen enthalten $Fe^{\cdots}$; von M = 0,75(b) an bis M = 0,92(c) tritt neben Fei_4Feoc_3 noch KFeiFeoc (lösl. Berlinerblau) in steigendem Maße auf, welches nach der Reaktion

$$Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc = 4\,KFeiFeoc \quad (1)$$

gebildet wird; in diesem Intervall steigt Fec : Fe bis 0,91 an, die Lösungen sind eisenfrei, das heißt, es findet quantitative Fällung statt. Von c (M = 0,92) bis d (M = 1,4) bleibt Fec : Fe ungefähr konstant bei 0,95; den beiden bereits genannten Stoffen gesellt sich $K_2FeoFeoc$ (also ein Ferro-ferrocyanid), welches nach

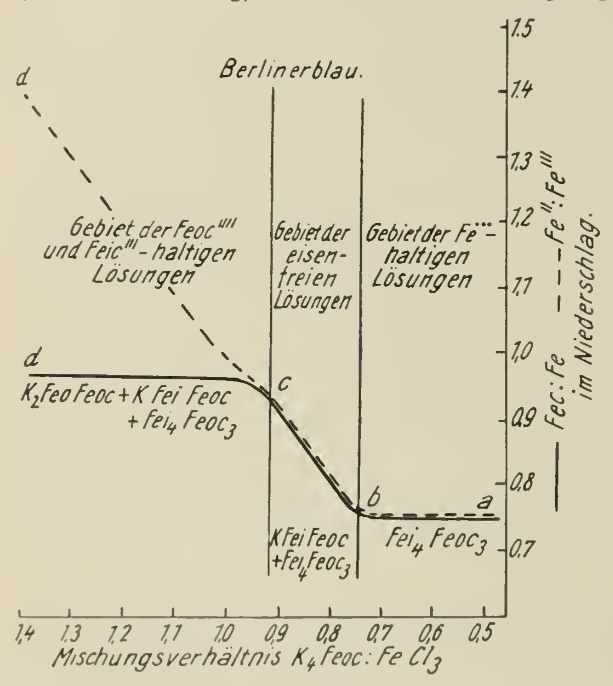


Fig. B 150. Zusammensetzung der aus $K_4[Fe(CN)_6]$ und $FeCl_3$ entstehenden Niederschläge.

$$KFeiFeoc + K_4Feoc = K_2FeoFeoc + K_3Feic \quad (2)$$

gebildet wird, was daraus hervorgeht, daß die Lösung von c bis d steigende Mengen $Fe(CN)_6''''$ enthält. Das Verhältnis Feo : Fei des Niederschlags stimmt von a—b—c mit dem Verhältnis Fec : Fe überein, nimmt von c ab aber sehr stark zu (wegen Reaktion (2)). Ein Zusatz von 0,1 n HCl bewirkt nur von c bis d geringe Änderungen. Bei Anwendung von $Na_4Fe(CN)_6$ an Stelle von $K_4Fe(CN)_6$ hat Müller[836]) ganz analoge Ergebnisse — allerdings mit quantitativen Unterschieden — erhalten.

Woringer[837]) dagegen findet nach demselben Verfahren, daß Na nur geringe Neigung zur Bildung von Na-haltigen Verbindungen zeigt; bei Überschuß an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist im Niederschlag mehr Fe^{III} vorhanden, als $Fe_4^{III}[Fe(CN)_6]_3$ entspricht, dies wird von Müller[836]) bestätigt und durch Aufnahme von $FeCl_3$, $FeCl^{\cdot}_2$ oder $FeCl^{\cdot\cdot}$ gedeutet, während Woringer eine Beimischung von $Fe(OH)_3$ annimmt.

Wird $H_4Fe(CN)_6$ an Stelle von $K_4Fe(CN)_6$ angewandt, so bleibt der allgemeine Kurventypus von Fig. B 150 erhalten; bis b ($M = 0{,}75$) tritt nur Fei_4Feoc_3 auf; diesem mischt sich bis c ($M = 0{,}82$) HFeiFeoc bei und von $M = 0{,}82$ an steigt die Kurve Fec : Fe nur bis 0,82 an, indem sich jetzt die Ferroverbindung $Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ den beiden anderen beimischt, aber in geringerem Maße als die K-Verbindung.

Die Reaktion $Fe(CN)_6^{'''} + Fe^{\cdot\cdot}$

Verwickelter verlaufen die Umsetzungen zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6^{'''}$ (Turnbullsblaubildung[719,720,754,834,987])) (Fig. B 151 aus [754]) und [987])). Bei großem Überschuß $Fe^{\cdot\cdot}$ tritt zuerst $KFeo_2Fei_5Feoc_5$ (bis $M = 0{,}71$) auf, dem sich später $KFeoFei_3Feoc_3$ beimischt, das bei b ($M = 0{,}75$) fast allein vorhanden ist. Bis hierher enthalten die Lösungen Überschuß an $Fe^{\cdot\cdot}$. Von b steigt das Verhältnis Fec:Fe im Niederschlag, der von b—c ($M = 0{,}88$) jetzt neben $KFeoFei_3Feoc_3$ steigende Mengen KFeiFeoc aufweist, die nach

$$KFeoFei_3Feoc_3 + K_3Feic = 4\,KFeiFeoc \quad (3)$$

gebildet werden, die Lösungen sind von b—c völlig eisenfrei.

Von c ($M = 0{,}88$) steigt das Verhältnis Fec : Fe langsam weiter und bleibt dann konstant; zu dem im Niederschlag bereits enthaltenen $KFeoFei_3Feoc_3$ und KFeiFeoc tritt noch $Fei_4(Feoc)_3$ hinzu, das nach $4\,KFeiFeo = Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc$ (4) gebildet wird.

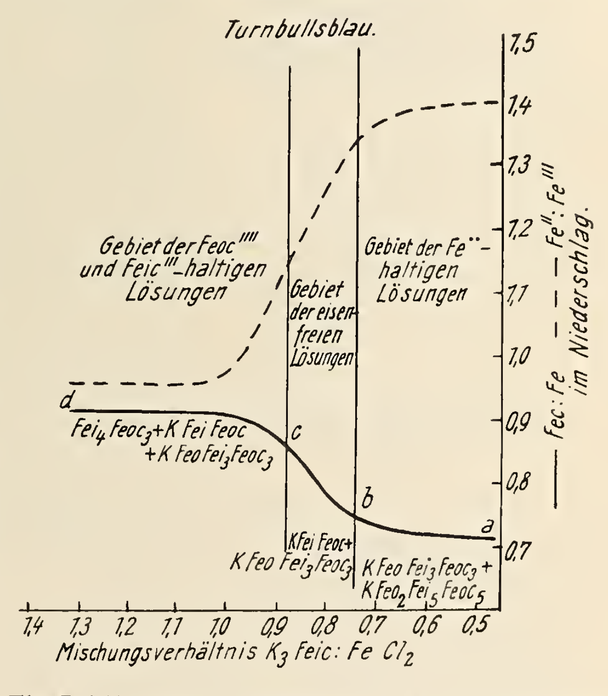


Fig. B 151. Zusammensetzung der aus $K_3[Fe(CN)_6]$ und $FeCl_2$ entstehenden Niederschläge.

Bei Umsetzung von $H_3Fe(CN)_6$ mit $Fe^{\cdot\cdot}$ entstehen unterhalb $M = 0{,}75$ $HFeo_2Fei_5Feoc_5$ und $HFeoFei_3Feoc_3$; aus dem letzten bildet sich bei weiterem Zusatz von $Fe(CN)_6^{'''}$ zunächst — wie oben — HFeiFeoc und sehr bald auch Fei_4Feoc_3. Das Gebiet der eisenfreien Lösungen ist sehr schmal.

Vergleich beider Reaktionen.

Alle als Berliner- und Turnbullsblau bezeichneten (bei O_2-Ausschluß gebildeten) Verbindungen sind (nach den S. B 564 angeführten Gründen) zwar Ferrocyanide, ihre Zusammensetzung ist aber von dem Mischungsverhältnis der Komponenten stark abhängig.

Eine einigermaßen einheitliche Verbindung, nämlich Fei_4Feoc_3 ist nur aus 1 Mol K_4Feoc und 1,33 oder mehr Molen $Fe^{\cdots}$ zu erhalten. In allen anderen Fällen liegen im allgemeinen alkalihaltige (oder H-haltige) Gemische vor, und zwar bei den Berlinerblauarten vorwiegend Alkaliferri-ferrocyanide, bei den Turnbullsblauarten neben diesen auch Alkali-Ferroferri-ferrocyanide.

Unlösliches Berliner- und Turnbullsblau sind jedenfalls gänzlich verschieden. Lösliches Berliner- und Turnbullsblau KFei(Feoc), die nach älteren Angaben von Skraup[248]) und Hofmann, Heine, Höchtlen[607]) völlig identisch sind, stimmen im allgemeinen nach den indirekten Analysen nur in ihrem Hauptbestandteil (KFeiFeoc) überein. Für den besonderen Fall des Mischungsverhältnisses Fec : Fe = 1 konnten später Müller und Lauterbach[987]) nach der folgenden potentiometrischen Methode die völlige Identität zeigen.

Die Bildungsgleichungen für lösl. Berliner- und lösl. Turnbullsblau

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] + 3\,KCl$$
$$K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] + 2\,KCl$$

unterscheiden sich nur um 1 Mol KCl. Setzt man daher im 2. Falle 1 Mol KCl zu, dann erhält man eine der ersten analoge Lösung. Bei der potentiometrischen Titration ergaben sich die vier in Fig. B 152 dargestellten Kurven, die nicht Potentiale, sondern die entsprechenden kompensierenden Ohm darstellen. Kurve 1 entspricht der Titration von $FeCl_3$ mit K_4Feoc, Kurve 3 der umgekehrten Titration, Kurve 2 der Titration von $FeCl_2$ mit $K_3Fe(CN)_6$ in Gegenwart von 1 Mol KCl und Kurve 4 ihrer Umkehrung. Da alle 4 Kurven sich in einem Punkte schneiden, so muß der diesem Punkt entsprechende Niederschlag bei allen Reaktionen derselbe sein. Bei allen anderen Mischungsverhältnissen sind die Niederschläge dagegen mehr oder weniger verschieden.

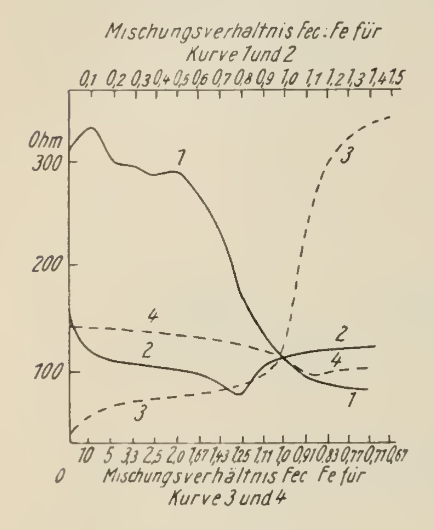


Fig. B 152. Potentialverlauf bei den Umsetzungen $Fe^{\cdots} + [Fe(CN)_6]''''$ und $Fe^{\cdot\cdot} + [Fe(CN)_6]'''$ (s. Text.)

Beziehungen zwischen unlöslichem Berliner- und Turnbullsblau.

Zwischen unlöslichem Berliner- und Turnbullsblau bestehen trotz ihrer Verschiedenheit Beziehungen, die besonders hervortreten, wenn man die Formulierung $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ (unlösliches Berlinerblau) und $KFe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ (unlösliches Turnbullsblau) (s. S. B 569) benutzt. Müller und Diefenthäler[836]) haben deshalb geprüft, ob eine wechselseitige Umwandlung der beiden Stoffe möglich ist. Sie fanden, daß in der Tat eine umkehrbare Reaktion $KFe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ (unlösliches Turnbullsblau) + $Fe^{\cdots} \rightleftarrows Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ (unlösliches Berlinerblau) + $K^{\cdot}$ + $Fe^{\cdot\cdot}$ eintritt, deren Gleichgewicht aber stark nach der rechten Seite verschoben ist. Demnach läßt sich Turnbullsblau durch $Fe^{\cdots}$ fast völlig in Berlinerblau überführen, während die umgekehrte Reaktion nur zum kleinen Teil erfolgt. Wenn man aber das dabei hemmend wirkende $Fe^{\cdots}$ durch SO_3'' beseitigt, so läßt sich auch Berlinerblau weitgehend in Turnbullsblau umwandeln. Bemerkenswert ist, daß auch durch Überschuß von SO_3'' $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$ nur bis zu Turnbullsblau, nicht aber zu Ferro-ferrocyanid reduziert werden kann.

Natur der Eisencyanblaugemische.

Aus der oben mitgeteilten Müllerschen Auffassung ergibt sich die Frage, ob die im allgemeinen erhaltenen Gemische von Eisencyanblauarten als heterogen oder als feste Lösung zu betrachten seien. Obwohl es nicht unbedenklich erscheint, diese aus der Kristalloidchemie entnommenen Begriffe auf Kolloide anzuwenden, so mögen doch die zur Prüfung dieser Frage ausgeführten Versuche Müllers mitgeteilt werden. Bei der potentiometrischen Titration eines einheitlich fällbaren Stoffes (z. B. $Zn^{\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6^{''''}$) erhält man eine Kurve abecgd (Fig. B 153), die die Änderung des Potentials bei Zusatz der Titrierflüssigkeit angibt. Eine solche Kurve würde man auch erhalten, wenn aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6^{''''}$ oder $Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6^{'''}$ eine Verbindung ausfiele. Werden nun bei der Titration von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6^{''''}$ 2 Stoffe getrennt ausgefällt, so müßte die Stufenkurve abefgd erhalten werden, dagegen müßte bei Ausfällung einer festen Lösung (also eines homogenen Gemisches) die Kurve abifgd zu erwarten sein. Die potentiometrische Titration von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6^{''''}$ und von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6^{'''}$ (und umgekehrt) zeigte nun in allen Fällen eine allmähliche Potentialänderung, entsprechend der Kurve abifgd, woraus zu schließen wäre, daß die Eisenblauarten nicht als heterogene Gemische, sondern als feste Lösungen zu betrachten sind.

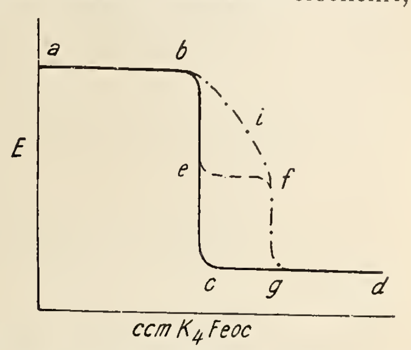


Fig. B 153. Potentialverlauf bei Ausfällung chem. Verbindungen oder fester Lösungen.

Die einzelnen Eisencyanblauarten.

(Wegen der Formulierung dieser Stoffe vgl. S. B 562.)

Lösliche Eisencyanblauarten.

1. Gewöhnliches lösliches Berlinerblau.

$K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6] \cdot aq$ oder **$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$** (wasserlöslich, zersetzlich).

Der K-Gehalt ist bereits von Berzelius[31]), Robiquet[22]) und Reindel[182]) als wesentlich erkannt worden; die Übereinstimmung von löslichem Turnbullsblau mit diesem Stoff ist von Wyrouboff[251]) und besonders Skraup[248, 257]) betont worden, später von Hofmann und Mitarbeitern[607]) und insbesondere von Müller und Lauterbach (S. B 570) entscheidend bewiesen worden. Demnach ist $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ nach den angeführten Autoren zu erhalten aus $K_4Fe(CN)_6$ (Überschuß) und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder aus $K_3Fe(CN)_6$ (Überschuß) und $Fe^{\cdot\cdot}$.

Zur Darstellung wird eine Lösung von 1,5 Molen $K_4Fe(CN)_6$ bei Raumtemperatur ohne Säurezusatz mit einer Lösung von 1 Mol $FeCl_3$ versetzt, die Abscheidung durch wenig KCl vervollständigt, der Niederschlag ausgiebig mit 60—70%igem Alkohol möglichst elektrolytfrei gewaschen und im Vakuum (über H_2SO_4 oder P_2O_5) getrocknet; oder aber es wird bei Raumtemperatur die neutrale Lösung von 1 Mol Fe^{II}-salz langsam unter Rühren in die Lösung von 1,5—2 Molen $K_3Fe(CN)_6$ gegossen und der Niederschlag wie oben weiter behandelt (Hofmann, Heine, Höchtlen[607])). Der *Wassergehalt* des lufttrockenen Produktes ist $4H_2O$[182]), des im Vakuum getrockneten $\sim 2H_2O$[248, 257, 607]); diese $2H_2O$ — die auch bei 130° nicht fortgehen — sind Konstitutionswasser[607]). Die Identität der

Röntgendiagramme der nach beiden Verfahren dargestellten Produkte ist von Levi[1071a]) nachgewiesen worden. Größere Stücke des getrockneten Präparates zeigen Kupferglanz und geben blaues Pulver[607]).

Für die spez. Susceptibilität eines Produktes mit 1,9 H_2O wurde gefunden $\chi \cdot 10^6 = 42{,}4$ (27,4°), 46,7 (+ 2,1°), 65,4 (— 70°); hieraus ergibt sich χ_{mol} (T — 22) = 4,05. Bei Annahme der Formel $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ und Vernachlässigung des Magnetismus von $Fe(CN)_6$ folgt dann für das Fe^{III} dieselbe Weißmagnetonenzahl (28) wie für Fe^{III} in nichtkomplexen Salzen, was gegen die mehrkernige Formel spricht[1235, 1242]).

$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ ist in reinem H_2O als Kolloid löslich (Näheres s. S. B 625), ebenso in Lösungen von $K_4Fe(CN)_6$ (Weiser, Nicholas[949])), von Oxalsäure, $K_2C_2O_4$ oder KHC_2O_4 (Graham[151]), Hofmann[607, 627]), Williamson[74])) und von Ammoniumtartrat (Monthiers[76a])). Nach Erhitzen auf 100° nimmt die Löslichkeit in H_2O merklich ab[607, 627]), nicht die in Oxalsäure. Die Kolloidlösungen werden natürlich durch starke Elektrolyte — auch Säuren — ausgeflockt, auch durch Alkohol. Durch OH′-haltige Lösungen wird $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ leicht vollständig zersetzt. Die Lösung gibt mit $Fe^{\cdot\cdot}$ unlösliches Turnbullsblau ([182, 244, 257, 251])), mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (entgegen[182, 74])) unlösliches Berlinerblau[607, 627]); viele andere Metallionen geben blaue, das fällende Ion enthaltende Niederschläge (Wyrouboff[251]), Skraup[257])).

Abarten und Verwandte des löslichen Berlinerblau.

2. Lösliches, zersetzliches Blau, $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq = K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6] \cdot aq$. Dies lösliche Blau entsteht, wenn man eine Lösung von 24 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 1 l H_2O in eine Lösung von 42 g krist. Kaliumferrocyanid in 1,5 l H_2O bei gewöhnlicher Temperatur einfließen läßt und das weiße Ferro-ferrocyanid an der Luft oder mit neutralem H_2O_2 oxydiert, mit 50%igem Alkohol (ohne Säurezusatz) wäscht und im Vakuum trocknet[629]). Das so erhaltene blaue Pulver ist im Wasser (auch nach langem Trocknen) mit grünlichblauer Farbe löslich, jedoch unlöslich in Oxalsäure. Es ist zwar gegen 5%ige Ammoniumcarbonatlösung ziemlich beständig, wird jedoch von 4%igem Ammoniak sehr schnell zersetzt.

3. Lösliches, beständiges Blau, $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$. Setzt man (Hofmann, Heine und Höchtlen[607]), Hofmann und Resenscheck[627])) wäßrige Lösungen von Ferrosulfat und Kaliumferrocyanid (Molverh. 1 : 1) in Gegenwart von H_2SO_4 um und oxydiert den weißen Niederschlag durch Luft oder mit Wasserstoffsuperoxyd, dann erhält man eine Verbindung analoger Zusammensetzung, wie die beiden vorhergehenden, welche sich in Wasser und 10%iger Oxalsäure kolloid mit blauer Farbe löst, aber durch 4%iges Ammoniak erst nach einigen Minuten zersetzt wird. Aus diesem Grunde hält sie Hofmann für ein Isomeres des gegen NH_3 sehr beständigen Williamsonschen Violetts.

Entsprechend der Darstellung in schwefelsaurer Lösung läßt sich das K durch verdünnte Säure nicht wie im gewöhnlichen löslichen Blau durch H verdrängen; weitere chemische Eigenschaften s.[607, 627]). — Vielleicht ist auch das von Matuschek[562]) durch Erhitzen von $K_3Fe(CN)_6$ und Oxalsäure in wäßriger Lösung erhaltene lösliche Blau, welches im Gegensatz zu dem aus $K_3(Fe(CN)_6)$ und $FeCl_2$ durch einfache Umsetzung erhaltenen löslichen Blau seine Wasserlöslichkeit behält, auch wenn es einen Tag unter Alkohol aufbewahrt worden ist, hierher zu rechnen. (Matuschek[562])).

4. Lösliches Ammoniumblau (Monthiers' Blau), $Fe^{III}(NH_4)[Fe(CN)_6] \cdot aq$ wird erhalten durch Oxydation von Eisen^{II}-Ammoniumferrocyanid mit Luft (Mon-

thiers[76a])) oder mit H_2O_2[687]). Matuschek[625]) erhielt möglicherweise die gleiche Verbindung durch Kochen einer $K_3Fe(CN)_6$-Lösung mit NH_4Cl; vgl. auch[251]). Blaues, violettstichiges Pulver, leicht kolloid in H_2O und Oxalsäure löslich und beständig gegen 4%iges Ammoniak; entspricht also Nr. 3. Zum Unterschied vom gewöhnlichen löslichen Berlinerblau ist es in Ammoniumtartrat unlöslich[76a, 687]).

Lösliches $NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$ ist aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Na_4[Fe(CN)_6]$ zu erhalten (Müller[836]), Woringer[837])), aber nicht näher untersucht (vgl. die Müllerschen Untersuchungen, S. B 568).

Lösliches $HFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$ erhielt Chrétien[584]) bei freiwilliger Zersetzung von $H_3Fe(CN)_6$-Lösung bei 20°; aus $HFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ und entsprechenden Salzen entstehen z. B.

$$KHFe_2^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot 6\,H_2O, \quad NH_4HFe_2^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot 6\,H_2O,$$
$$AgHFe_2^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot 7\,H_2O.$$

Chrétien formuliert auch die in saurer Lösung entstehenden löslichen Berlinerblauarten als saure Salze von $H[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$, etwa $KH[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot aq$ oder $K_4H[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_5 \cdot 20\,H_2O$.

Unlösliche Eisencyanblauarten.

Während die aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$ sowie aus $Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$ bei Überschuß des Komplexsalzes entstehenden löslichen Produkte nach allen neueren Autoren (s. S. B 570) identisch sind, zeigen die nach denselben Reaktionen bei Überschuß von $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gebildeten unlöslichen Stoffe (unlösliches Berliner- und Turnbullsblau) in Zusammensetzung und chemischem Verhalten wesentliche Unterschiede.

Unlösliches Berlinerblau.

$$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot aq = Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot aq = Fe_4^{III}Fe_3^{II}(CN)_{18} \cdot aq.$$

Bildung und Darstellung.

1. Eine $K_4Fe(CN)_6$-Lösung wird mit Überschuß an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ umgesetzt. Während ältere Autoren (Berzelius[24, 26]), Rammelsberg[82]), Williamson[74])) in saurer Lösung arbeiteten, ist es nach Hofmann, Heine, Höchtlen[607]) zur Erzielung reiner Präparate besser, kalt und ohne Säure zu arbeiten, mit verdünntem HCl auszuwaschen und im Vakuum zu trocknen.

2. Behandlung der kolloiden $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$-Lösung mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (Skraup[257]), Hofmann u. a.[607])).

3. Oxydation von Ferro-ferrocyanid in Gegenwart von überschüssigem $Fe^{\cdot\cdot}$[24, 26]) (s. Technologie).

4. Oxydation von unlöslichem Turnbullsblau[257]), Müller[834, 836]).

5. Vorsichtige Reduktion von Ferri-ferricyanidlösung mit H_2O_2[607]) oder mit SO_3'' Müller[834, 836]). Der Befund von Hofmann u. a.[607]), daß die aus $Fe(CN)_6'''$- oder $Fe(CN)_6''''$ durch überschüssige $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salze erzeugten Niederschläge nach langem Auswaschen an der Luft mit unlöslichem Berlinerblau übereinstimmen, ist nach [719, 720, 722]) durch Oxydation des primär vorhandenen Ferroeisens zu deuten.

In vielen Fällen (z. B.[607])) ist im unlöslichen Berlinerblau ein geringer Gehalt an K, Na, NH_4 nachgewiesen worden, der als „adsorbiert“, also nicht wesentlich, zu betrachten ist.

Eigenschaften.

Bildungswärme. Aus der Wärmetönung bei Umsetzung von Ferrisulfat mit Ferrocyanid leitete Berthelot[498]) folgende Werte ab:
$7 Fe + 18C + 18N = Fe_7(CN)_{18}$ (gefällt) + 31,7 kcal,
$2 Fe_2O_3$ (gefällt) + $3 FeO$ (gefällt) + $18 HCN = Fe_7(CN)_{18}$ (gefällt)
+ $9 H_2O$ + 149,4 kcal,
$2 Fe_2O_3$ (gefällt) + $3 H_4[Fe(CN)_6] = Fe_7(CN)_{18}$ (gefällt) + $6 H_2O$ + 75,6 kcal.

Wassergehalt. Ohne nähere Bezeichnung der Trocknung wird der H_2O-Gehalt zu 24[142]), 15[257]), 14[363]), 13[584]), 8 H_2O[251]) angegeben. Es wurden ferner gefunden: lufttrocken: 21 H_2O[82]), bei 30° bis 40°: 20 H_2O[74]), bei 100° 12 H_2O[152]) und 9 H_2O[82]) und nach langem Trocknen über P_2O_5 im Vakuum 10—11 H_2O[607]). Vollständige Entwässerung ohne Zersetzung ist nicht möglich; oberhalb 150° findet allmählich vollständiger Zerfall statt.

Farbe (S. B 560).

Magnetismus. Für die spezif. Susceptibilität eines Produktes mit ~ 14 Molen H_2O wurde gefunden $\chi \cdot 10^6 = 49{,}0$ (+ 27,4°), 53,7 (+ 2,1°), 75,0 (— 70°); hieraus ergibt sich χ_{mol} (T — 15) = 3,92. Unter der bei $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ näher bezeichneten Annahme folgt hieraus die Zahl der Weißmagnetonen zu ~ 28 für Fe^{III}, was wiederum gegen die mehrkernige Formel sprechen soll[1235, 1242]).

Löslichkeit und chemisches Verhalten. Als Unterscheidungsmerkmal ist besonders wichtig, daß $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ mit reinem Wasser nicht in Kolloidlösung überführbar ist; in Oxalsäure und Oxalatlösung ist es dagegen löslich ([43, 55, 74, 151, 207])), ebenso in Tartratlösung, doch tritt bei Überschuß von Oxalat oder Tartrat eine vollständige Umsetzung unter Bildung schwachgefärbter echter Lösungen ein (Kohn[986, 1022, 1345])). Kinetik der Peptisation in K-oxalat s. v. Buzagh[1247]) und Kolloidchemie S. B 626. Kolloidlöslich in $K_4Fe(CN)_6$-Lösung unter Umwandlung in $KFe^{III}[Fe(CN)_6]$.

Gegen verdünnte Säuren ist $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ sehr beständig; von konzentrierter HCl und H_2SO_4 wird es zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, die beim Verdünnen den Farbstoff (bisweilen kristallisiert) wieder fallen läßt, Robiquet[22]), Wyrouboff[251]), Gintl[292]); ein Teil der Substanz wird aber zerstört (Messner[457])). Die Löslichkeit in HCl wird durch Aethyl-, Propyl-, Amylalkohol sehr gesteigert (Coffignier[571])). Durch Alkalien wird $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ leicht vollständig zersetzt (vgl. S. B 563).

Oxydationsmittel führen zum Teil in Berlinergrün über, z. T. findet weitgehende Zersetzung statt. Einige Reduktionsmittel führen in Ferro-ferrocyanide über (s. S. B 558); durch $Fe^{\cdot\cdot}$ kann $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ teilweise, durch SO_3'' vollständig in unlösliches Turnbullsblau verwandelt werden (Müller[836])).

Verhalten im Licht siehe folgenden Abschnitt, S. B 575.

Unlösliche Berlinerblauarten abweichender Zusammensetzung

sind von Hofmann und Mitarbeitern[607, 627, 629, 687]) beschrieben worden: so soll unlösliches $HFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot aq$ aus löslichem $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ oder seinem Sol durch Einwirkung verdünnter Säuren (aber auch auf anderen Wegen) entstehen. Zum Unterschied von dem gleich zusammengesetzten Produkt Chrétiens (s. oben) ist es unlöslich in H_2O, löslich in Oxalsäure.

In H_2O unlösliches $NH_4Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 1{,}5 H_2O$ bildet sich, wenn der aus HCN-haltiger $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung durch NH_3 gefällte weiße Niederschlag durch Luft oder H_2O_2 oxydiert wird, als blaues, nur in Oxalsäure lösliches Pulver (vgl. dazu S. B 572 Monthiersblau).

Unlösliches Turnbullsblau.

$Fe^{II}Fe_2^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot aq = Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot aq$ oder
$KFe^{II}Fe_3^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot aq = KFe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3 \cdot aq.$

Charakteristisch für das unlösliche Turnbullsblau ist weniger seine noch etwas zweifelhafte Zusammensetzung, als die Darstellung aus $Fe(CN)_6'''$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ im Überschuß (Gmelin[28]), Williamson[74]), Graham[151])). Es kann auch erhalten werden aus löslichem Blau $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ durch $Fe^{\cdot\cdot}$ (Williamson[74]), Reindel[182]), Skraup[248, 257]) sowie durch Reduktion von unlöslichem Berlinerblau mit $Fe^{\cdot\cdot}$ oder SO_3'' (Müller[836]) s. oben)). Zur Begründung der angeführten Formeln s. S. B 569.

Der Wassergehalt wird verschieden angegeben.

Turnbullsblau zeigt ausgesprochenen Indigoton[804]). Durch Wasser entsteht keine Kolloidlösung, wohl aber durch Oxalsäurelösung, nicht durch $K_2C_2O_4$-Lösung (Graham[151])). Löslich in starken Säuren wie Berlinerblau. Gemäßigte Oxydation (Luft, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) führt zu unlöslichem Berlinerblau (Hofmann, Heine, Höchtlen[607]), Eibner, Gerstacker[804]), Müller[836])).

Turnbullsblau bleicht nach[804]) im Licht im Gegensatz zu Berlinerblau stark aus; im Dunkeln kehrt die Färbung wieder und ist dann lichtecht. Mit ZnO gibt Turnbullsblau im Gegensatz zu Berlinerblau eine rehbraune Färbung.

Durch Ammoniumfluorid wird Turnbullsblau entfärbt, nicht aber Berlinerblau (Szebellédy[1252])). Über das Verhalten gegen SO_3'', S_2O_3'' und ihre Gemische s. [804]).

Williamsonsches Violett und ähnliche Verbindungen.

Während bei Oxydation der kaltgefällten reaktionsfähigen Ferro-ferrocyanide (s. S. B 572) Berlinerblauarten gebildet werden, entstehen bei Oxydation der in sauren heißen Lösungen erzeugten reaktionsträgen Ferro-ferrocyanide — insbesondere von Everittsalz oder „Rückstand der Blausäurebereitung" — Williamsons Violett und dessen Verwandte. In der Zusammensetzung unterscheiden sich diese nicht von den entsprechenden Arten des Berlinerblau, aber sie sind widerstandsfähiger gegen chemische Eingriffe, insbesondere sind sie weder in H_2O noch in Oxalsäure löslich. Die Unterschiede des Ausgangsmaterials treten also auch in dessen Oxydationsprodukten zutage. Hofmann, Heine, Höchtlen[607]) fassen daher sowohl Everittsalz wie Williamsons Violett als Polymerisationsprodukt auf.

$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot H_2O$ (Williamsons Violett) wird erhalten durch Oxydation des aus heißer saurer Lösung gefällten Ferro-ferrocyanids oder von Everittsalz mit warmer verdünnter HNO_3[74]), durch Cl oder Br[457]) oder H_2O_2[607]); das aus der Lösung von Berlinerblau in HCl beim Verdünnen entstehende (kristallisierte) Produkt ist Williamsons Violett[607]). Zur Darstellung wird die Anwendung von HNO_3 oder H_2O_2 empfohlen. Messner[457]) macht darauf aufmerksam, daß Cl, Br, HNO_3 leicht eine zu weit gehende Oxydation (zu Berlinergrün) hervorrufen kann, und empfiehlt daher die Oxydation mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, wobei aber der K-Gehalt abnimmt.

Violettblau[74]) oder purpurfarbig[607]); im Gegensatz zu Berlinerblau ohne Kupferglanz[74]); doch fand Messner[457]) je nach Behandlung Kupferglanz in verschiedenen Graden. Die wässerige Suspension läßt grünblaues Licht durch[74, 607]), aber auch diese Erscheinung kommt bei gewissen Berlinerblauarten vor[457]).

Das Produkt ist in H_2O oder Oxalsäurelösung nicht kolloid löslich[457, 607]), und auch sonst verhältnismäßig reaktionsträge.

$NH_4Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ entsteht bei Oxydation von $(NH_4)_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ (S. B 559) durch H_2O_2[687]) oder nach einem gänzlich undurchsichtigen Verfahren durch Erhitzen einer Lösung von $K_4Fe(CN)_6$ oder $K_3Fe(CN)_6 + NH_2OH \cdot HCl$ bis zum Verschwinden der $Fe(CN)_6'''$- und $Fe(CN)_6''''$-Reaktion. (Hofmann, Arnoldi[671]).) Tiefblaues Pulver, das aus mikroskopischen violettroten Würfeln besteht, die in H_2O oder Oxalsäure oder K-Na-tartratlösung nicht löslich sind, und von NH_4OH und H_2S nur sehr langsam angegriffen werden. Dieser Stoff ist nicht nur durch das Auftreten in Kristallen sondern auch durch das Fehlen eines Wassergehaltes sehr bemerkenswert.

$HFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ wird erhalten durch Oxydation von $H_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ (S. B 558) mit H_2O_2[607, 687]); Eigenschaften wie die der K-Verbindungen.

$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 10\,H_2O$ erhielten Hofmann, Resenscheck[627]) aus einer salzsauren $Fe(CN)_6'''$-$Fe^{\cdots}$-Lösung durch Reduktion mit H_2O_2; purpurfarbig, unlöslich in H_2O und Oxalsäure

Berlinerblauarten mit anormalen Bestandteilen.

Basisches Berlinerblau. Nach älteren Angaben (z. B. Berzelius, Lehrbuch (1826) II, 764, Graham[151])) entstehen bei der Oxydation der weißen Niederschläge aus $Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$ an der Luft Produkte, in denen ein Teil des $Fe^{\cdots}$ als Hydroxyd enthalten ist, z. B. nach Laurent[93b]) $K_2(Fe^{III}(OH))[Fe(CN)_6]$, kolloid löslich in Wasser, auch nach dem Trocknen.

Durch Fällung saurer $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung im Überschuß mit $Fe(CN)_6''''$ unter bestimmten Bedingungen und Auswaschen haben Hofmann, Heine, Höchtlen[607]) ein in H_2O unlösliches, aber in Oxalsäure lösliches basisches Blau $Fe_3^{III}(OH)[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9\,H_2O$ erhalten. Vgl. hierzu auch die Angaben von E. Müller und Woringer S. B 568 (indirekte Analyse, Reaktion zw. $Na_4Fe(CN)_6 + Fe^{\cdots}$).

Alkoholhaltige Berlinerblauarten. Bei dem Versuch, wasserfreies Berlinerblau herzustellen, gelangten Hofmann, Heine und Höchtlen[607]) durch Umsetzung von $H_4Fe(CN)_6$ mit wasserfreiem $FeCl_3$ in absolutem Alkohol zu den alkoholhaltigen Verbindungen

$$H_3Fe^{III}(Fe^{III}Cl)\,[Fe^{II}(CN)_6]_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$$
$$H_4(Fe^{III}Cl)_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 3\,C_2H_5OH.$$

Alkylierte Berlinerblauarten. Erhitzt man die Mischung aus $H_4Fe(CN)_6$, $FeCl_3$ und Alkohol (s. oben) mehrere Stunden am Rückflußkühler, so entstehen nach Hofmann, Heine, Höchtlen[607]) Alkylverbindungen. Isoliert und analysiert wurden:

$$H_2(C_2H_5)Fe^{III}(Fe^{III}Cl)\,[Fe^{II}(CN)_6]_2$$
$$(C_2H_5)_3Fe^{III}(Fe^{III}Cl)_3[Fe^{II}(CN)_6]_3.$$

Im Gegensatz zu den alkoholhaltigen Verbindungen geben sie beim Erhitzen mit starker Alkalilauge Isonitril. Weitere chemische Eigenschaften siehe[607]).

Berlinergrün.

Bei Handhabung löslicher und unlöslicher Eisencyanverbindungen ist vielfach das Auftreten grüner Lösungen und grüner Niederschläge beobachtet worden, deren Natur noch ziemlich ungeklärt ist. Z. T. mögen die grünen Produkte als Gemische blauer mit gelben oder braunen Stoffen zu betrachten sein, doch ist natürlich auch das Auftreten grüngefärbter, den Blausorten verwandter Produkte, nicht ausgeschlossen. Jedenfalls fehlen bisher Beweise für die Einheitlichkeit eines Gliedes der unter dem Namen „Berlinergrün“ zusammengefaßten Stoffe.

Bildung, Darstellung.

Oxydation von Alkaliferro- oder -ferricyaniden, von Berlinerweiß oder Eisenblauarten mit O_2, Chlor, Brom, HNO_3 oder MnO_4' (Pelouze[47]), Williamson[74]), Wyrouboff[197]), Skraup[257]), Messner[457]), Eibner, Gerstacker[804]), Seidel[833])); bei einem Teil dieser Reaktionen, z. B. bei Oxydation von $Fe(CN)_6'''$ mit Cl_2 oder HNO_3[457]) muß es sich um ganz unübersichtliche Vorgänge handeln (vgl. hierzu[833])).

Reduktion von $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ mit schwach reduzierenden organischen Stoffen (Bong[246])); hierher ist auch die Bildung grüner Niederschläge bei der freiwilligen Zersetzung der $H_3[Fe^{III}(CN)_6]$- oder der $Fe^{III}(Fe^{III}(CN)_6]$-Lösung[457, 897]) oder bei Erwärmung, Belichtung und Säurezusatz zu rechnen, indem hydrolytisch abgespaltenes HCN reduzierend wirkt[594, 334, 833]) s. oben.

Zusammensetzung.

Sieht man von den Fällen ab, bei denen es sich augenscheinlich z. B. um grüngefärbte Gemische eines Eisenblaus mit $Fe(OH)_3$ handelt, so lassen sich die grünen Stoffe nach Darstellung und Analyse als Zwischenstufen des an Fe^{III} reichsten Eisencyanblaus und des $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ auffassen, d. h., als Ferri-ferricyanid, in dem ein kleiner Teil des komplexen oder nichtkomplexen Fe^{III} durch Fe^{II} ersetzt ist.

Posselt[59]), Wyrouboff[197]) und Messner[457]) betrachten allerdings „Berlinergrün" als wasserhaltiges Ferri-ferricyanid $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6] \cdot aq$ mit kleinen Verunreinigungen z. B. von Kalium. Aus Messners zahlreichen Analysen folgt aber übereinstimmend die Formel $Fe_5(CN)_{14} \cdot aq = Fe(CN)_2 \cdot 4\,Fe(CN)_3 \cdot aq$, die auch von Williamson[74]) angenommen worden ist. Andere Autoren (Pelouze[47])) gaben $Fe_3(CN)_8 \cdot aq = Fe(CN)_2 \cdot 2\,Fe(CN)_3 \cdot aq$ oder $Fe_7(CN)_{19} \cdot aq = 2\,Fe(CN)_2 \cdot 5\,Fe(CN)_3 \cdot aq$[594]) an. Man sieht, daß immer etwas weniger CN vorhanden ist, als $Fe_2^{III}(CN)_6$ entspricht; will man die Analysenergebnisse durch Formeln mit $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$-Resten ausdrücken, so werden diese sehr verwickelt, vgl. Williams[829]). Seidel[833]) hält nach seinen gesamten Versuchsergebnissen alle Präparate von Berlinergrün für Gemische. Dementsprechend ist das Verhalten von Berlinergrün nicht einheitlich; es geht bei Raumtemperatur, schneller bei Erwärmen und besonders durch Reduktionsmittel in Berlinerblau über, ist gegen Oxydation aber ziemlich beständig. Alkalien zersetzen unter Bildung von $Fe(OH)_3$, $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$.

Eisen(3)-Eisen(3)-cyanide, Ferri-ferricyanide.

Trotzdem die bei Zusatz von $Fe(CN)_6'''$ zu $Fe^{\cdots}$-Lösungen entstehende braune bis rotbraune Flüssigkeit seit Gmelin[28]) jeder Chemiker gesehen hat, sind unsere Kenntnisse über das darin vermutete Ferri-ferricyanid außerordentlich gering. Haller[897]) hat aus $Fe^{\cdots}$ und $Li_3Fe(CN)_6$ in alkoholischer Lösung einen gallertigen braunen Niederschlag hergestellt, der sich beim Trocknen blau färbte; weiteres fehlt. Reihlen und v. Kummer[1283]) erhielten aus einem schwach salpetersauren blutroten Lösungsgemisch von $K_3Fe(CN)_6$ (4 g) und Ferrinitrat (10 g) in 40 ccm Wasser braune, wenig lösliche Mikrokristalle $Fe_2^{III}(CN)_6 \cdot 2\,H_2O$, die überaus leicht (unter Blaufärbung) reduziert werden. Aus $Fe(CN)_6'''$ und $FeCl_3$ können die Kristalle nicht erhalten werden.

Reihlen und v. Kummer betrachten $Fe_2(CN)_6$ zwar als $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$, nicht aber als den färbenden Bestandteil der fraglichen Lösung. Über die Ferri-ferricyanidlösung selbst liegen ziemlich reichliche, aber wenig übereinstimmende Angaben vor. Sie wird einerseits als Lösung eines normalen Elektrolyten geschildert, andererseits als Kolloidlösung. Die Wärmetönung beim Mischen von $FeCl_3$- mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösungen ist von Browne und Mathews[969a]) bestimmt worden.

Nach Davidsohn und Welo[1242]) ist das elektrische Leitvermögen einer Lösung aus $K_3Fe(CN)_6 + KFe^{III}(SO_4)_2$ nur wenig kleiner als das der Komponenten, so daß also ein normal dissoziierter Elektrolyt vorliegt. Auch potentiometrische Titration von $FeCl_3$ mit $Fe(CN)_6'''$ läßt nicht auf die Bildung einer undissoziierten Verbindung schließen (Müller, Lauterbach[987])). Dagegen nimmt Haller[897]) nach Beobachtungen im Ultramikroskop in der aus $Fe^{\cdots}$ und $Fe(CN)_6'''$ sowie in der aus $Fe(OH)_3$-sol und $H_3[Fe(CN)_6]$ entstehenden Lösung ein kolloides Ferri-ferricyanid an. Da alle nicht sauren Ferrisalzlösungen nach einiger Zeit kolloides $Fe(OH)_3$ enthalten, so kann dieses für Hallers Beobachtungen verantwortlich sein.

Die $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$-Lösungen zersetzen sich freiwillig, langsam in der Kälte[833]), schneller bei Erwärmen[28, 251]) oder im Licht[334]), wobei Berlinergrün oder Berlinerblau neben HCN entsteht; die Ursache der Reduktion dürfte die hydrolytisch entstandene HCN sein (vgl. Selbstzersetzung von $K_3Fe(CN)_6$, S. B 526.

Wenn neben $Fe(CN)_6'''$ $FeCl_3$ vorhanden ist — was sehr vielfach der Fall war —, so kommt auch die Reaktion $2Fe(CN)_6''' + 2Cl' \rightleftarrows Fe(CN)_6'''' + Cl_2$ in Frage, und tatsächlich ist auch die Bildung von Chlor beobachtet worden[833, 246]). Durch Reduktionsmittel wird die $Fe^{\cdots}$-$Fe(CN)_6'''$-Lösung natürlich reduziert, wobei je nach Stärke und Dauer der Reduktionswirkung Berlinergrün, eine der Blauarten oder Berlinerweiß auftreten[246]), worüber bei diesen Stoffen einiges mitgeteilt ist.

Kupfersalze der Eisencyanwasserstoffsäuren.

Die Angliederung dieser Verbindungen an die Eisen-Eisencyanide erfolgt, weil bei ihnen neuerdings eine ähnliche Untersuchungsmethodik angewandt wurde wie bei diesen, weil ein Teil der Produkte gleichfalls Kolloidcharakter hat, und weil schließlich bei ihrer Herstellung in bestimmten Fällen Ladungswechsel der beteiligten Ionenarten eintreten können.

Da das Kupfer wie das Eisen in zwei in Lösung beständigen Wertigkeitsstufen auftritt, so wäre von vornherein die Existenz von Cupro- und Cupri-ferrocyaniden sowie von Cupro- und Cupri-ferricyaniden denkbar. Ähnliche Erwägungen wie bei den Fe^{II}-Fe^{III}-cyaniden lassen aber das Auftreten von Cu^{I}-ferricyaniden als unwahrscheinlich erkennen (s. S. B 563 u. B 580).

Kupfer(1)-Eisen(2)-cyanide, Cupro-ferrocyanide.

Die Verbindung $Cu_4^I[Fe(CN)_6]$ ist nicht bekannt; nur „Doppelsalze" sind dargestellt worden. Aus diesem Grunde und nach einigen anderen Tatsachen formulieren Reihlen und Zimmermann[1155]) diese Verbindungen als $R_3[Cu^IFe^{II}(CN)_6]$ oder $R_2[Cu_2^IFe(CN)_6]$.

Die Frage, ob Umsetzungen $2Cu^{\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2(Cu(CN)_3)''$ oder $3Cu^{\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 3(Cu(CN)_2)'$ oder ähnliche möglich sind, ist experimentell noch nicht geprüft worden, und für ihre theoretische Behandlung fehlen alle Grundlagen.

Kupfer(I)-Kalium-ferrocyanide.

Nach älteren Angaben (Proust[9]), Wittstein[48])) bildet sich auf Zusatz von CuCl in HCl zu einer Lösung von $K_4Fe(CN)_6$ ein weißer Niederschlag, welcher infolge Oxydation des Cu˙ allmählich rotbraun wird[456]). Das Produkt enthält wechselnde Mengen Alkali; die Darstellung der reinen Doppelsalze wird unten beschrieben. Die doppelte Umsetzung von CuCl in NaCl-Lösung mit $K_4Fe(CN)_6$ ist von E. Müller, Wegelin und Kellerhoff[787]) durch indirekte Analyse (vgl. S. B 567) untersucht worden.

Die Fig. B 154 zeigt, wie sich das Verhältnis $Cu^I : Fe^{II}(CN)_6''''$ (Ordinate) im Niederschlag ändert, wenn man CuCl und $Fe(CN)_6''''$ in wechselnden Mengen (Abszisse) mischt; man sieht, daß K_2Cu_2Feoc und KCu_3Feoc auftreten*), nicht aber $Cu_4[Fe(CN)_6]$. In einheitlicher Form scheidet sich nur das erste ab, wenn das Verhältnis der Ausgangsstoffe < 2 ist, bei den übrigen Mischungsverhältnissen treten Gemische auf. Vgl. hierzu auch die Umsetzung von Cu˙ mit $Fe(CN)_6''''$.

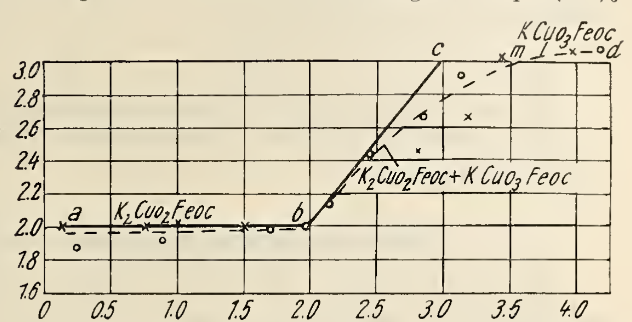


Fig. B 154. Zusammensetzung der Niederschläge aus CuCl und $K_4[Fe(CN)_6]$.

$Cu_2^IK_2[Fe(CN)_6]\cdot xH_2O$ oder **$[Cu_2^I(CN)_6Fe]K_2\cdot aq$**[1155]), Wassergehalt nach Schulz[120]) : $1,5\,H_2O$, nach Bhaduri und Sarkar[812]) bei Trocknung über H_2SO_4 im Vakuum : $2\,H_2O$, nach Messner[456]) für oberflächlich getrocknetes Salz : 5,5 H_2O. — Wird dargestellt durch Kochen von CuCN oder CuCl (mit etwas K_2SO_3) mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und rasches Abkühlen[456]). Andere Darstellungsweisen bei [459]) und [812]). Farblose Würfel[456, 812]), bei tiefen Temperaturen auch andere Formen[812]). Die von Schulz[120]) angegebene braune Farbe ist durch Verunreinigungen bedingt[456]). Vgl. auch die Kurve von Müller, Fig. B 154.

$Cu^IK_3[Fe(CN)_6]\cdot Cu^ICN\cdot 4\,H_2O$[134, 154]) oder $5\,H_2O$[154, 251]) erhielten Bolley[134]) und Wonfor[154]) gelegentlich aus einer älteren cyankalischen Verkupferungsflüssigkeit in rotbraunen Oktaedern oder Würfeloktaedern, Moldenhauer (bei [134])) aus CuCN und $K_4Fe(CN)_6$ als braunes Pulver; auch Wyrouboff[251]) hat dies Produkt beschrieben, aber falsch formuliert. Auf Grund der Kristallform und anderer Kennzeichen hält Messner[456]) diese braunen Stoffe sämtlich für Zersetzungsprodukte des farblosen $Cu_2K_2[Fe(CN)_6]$. Vgl. hierzu die Untersuchungen Müllers, s. oben.

Andere Doppelferrocyanide von Cu^I.

$Cu_2^I(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6]$, Darstellung wie beim K-Salz; leicht zersetzlich unter Rotfärbung[456]).

Cupro-Hydro-ferrocyanid. Ähnliche Untersuchungen von E. Müller und Wegelin[781]), wie die beim K-Salz beschriebenen, zeigten für CuCl und $H_4Fe(CN)_6$, daß als kupferreichste Verbindung $HCu_3^I[Fe(CN)_6]$ auftritt.

$Cu_2^ILi_2[Fe(CN)_6]\cdot 4\,H_2O$ aus CuCN und $Li_4Fe(CN)_6$ unter Zusatz von Li_2SO_3. Farblose sechsseitige Prismen[457]); nach [812]) zitronengelb.

*) Abkürzungen s. S. B 568.

$Cu^I_2Na_2[Fe(CN)_6] \cdot 8\,H_2O$ (vakuumtrocken)[456]. Darstellung wie beim K-Salz. Farblose, stumpfe, sechsseitige Prismen[456]). Die Angaben von Schulz[120]) über $Cu_2Na_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ (rotbraune Kristalle) werden von Messner[456]) bestritten; s. ferner [1155]).

$Cu^I_2Ba[Fe(CN)_6]$ (Analogieformel, Analyse fehlt) entsteht durch Kochen von CuCN mit $Ba_2[Fe(CN)_6]$ in farblosen sechsseitigen Prismen[456]); nur unrein erhalten ebenso wie das analoge

Calcium- und **Strontiumsalz.**

$Cu^I_2Mg[Fe(CN)_6] \cdot 5\,H_2O$, aus CuCN und $Mg_2[Fe(CN)_6]$ in Wasserstoffatmosphäre. Farblose sechsseitige Prismen oder Oktaeder; oxydierbar und nicht beständig[456]); s. ferner [1155]).

Kupfer(2)-Eisen(2)-cyanide, Cupri-ferrocyanide.

Diese Verbindungen können sich bilden aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$ oder aus $Cu^{\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$. Ähnlich der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''$ besteht[787]) auch ein Gleichgewicht

$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + Fe(CN)_6''',$$

für welches die Beziehung $[Cu^{\cdot\cdot}]\,[Fe(CN)_6'''']/[Cu^{\cdot}]\,[Fe(CN)_6'''] = k$ gilt. Aus den bekannten Normalpotentialen $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$ haben Müller, Wegelin und Kellerhoff[787]) $k = 10^{4,5}$ berechnet, was bedeuten würde, daß die obige Reaktion in Lösung praktisch vollständig von rechts nach links verläuft. Damit ist aber über die Natur der entstehenden festen Stoffe noch nichts entschieden, weil hierfür deren Löslichkeitsprodukte maßgebend sind, die man aber nicht kennt. Dieselben Überlegungen wie bei den Eisensalzen führen hier zu ähnlichen Ergebnissen, daß nämlich aus $Cu^{\cdot} + Fe(CN)_6'''$ und aus $Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$ Verbindungen derselben Bruttoformel, aber verschiedener Konstitution, etwa $K_2Cu^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ und $K_2Cu^{I}[Fe^{III}(CN)_6]$ stabil nicht auftreten können. Da nichts dagegen spricht, daß das aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$ entstehende Produkt ein Cupri-ferrocyanid ist, so muß man auch die aus $Cu^{\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$ entstehenden Stoffe als Ferrocyanide formulieren. Cupri-ferrocyanide sind braune Stoffe, die früher vielfach als „Hatchetts Braun" bezeichnet wurden.

Die Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6''''$.

Nach Brown[1c]), Proust[9]) und Wittstein[48]) entstehen aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und $K_4Fe(CN)_6$ braune Niederschläge, die nach vielen Autoren einen beträchtlichen, wechselnden K-Gehalt besitzen. Wyrouboff[198, 212]) und neuerdings Kolthoff[1000]) geben allerdings an, daß unter bestimmten Bedingungen auf diesem Wege reines $Cu_2Fe(CN)_6$ zu erhalten sei; aber Reindel[191]) und Messner[456]) nehmen in den Niederschlägen Cu^{II}-K-ferrocyanide an, während Mosander[32]), Luckow[428]), Duclaux[614]), Rammelsberg[88]), Rauter[469]) von einer Adsorption des $K_4Fe(CN)_6$ sprechen.

Diese Fragen sind auf Grund der indirekten Analyse (s. S. B 567) von E. Müller, Wegelin und Kellerhoff zum Teil geklärt worden[787]). Die aus Lösungen von $CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ entstehenden braunen Niederschläge sind meist alkalihaltig; erst bei großem Überschuß von $CuSO_4$ besteht der Niederschlag, wie aus der Fig. B 155 zu ersehen ist, wesentlich aus $Cu_2Fe(CN)_6$.

Bei einem Mischungsverhältnis $CuSO_4 : K_4Fe(CN)_6 = 3 : 2$ werden die Komponenten vollständig ausgefällt, und der Niederschlag hat demzufolge die Zusammensetzung $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$; diesem mischt sich bei höherem $Cu^{\cdot\cdot}$-Gehalt $Cu_2Fe(CN)_6$, bei geringerem $Cu^{\cdot\cdot}$-Gehalt $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ bei.

Analoge Verhältnisse findet man auch bei Verwendung der Ferrocyanide von Li, Na und Mg (Müller, Takegami[1212]), so daß z. B. die potentiometrische Bestimmung von Cu^{II} in wäßriger Lösung mit einem dieser Salze unmöglich ist. Durch ähnliche Untersuchungen (Müller, Wegelin und Kellerhoff[787]) sind die älteren Angaben von Rammelsberg[88]), Messner[456]) bestätigt worden, wonach man alkalifreies $Cu_2Fe(CN)_6$ durch Umsetzung von $CuSO_4$ mit $H_4Fe(CN)_6$ erhält. Aus den Ergebnissen von E. Müller und Wegelin[787]) ist ersichtlich, daß bei einem Mischungsverhältnis $CuSO_4 : H_4Fe(CN)_6 = 2$ fast reines $Cu_2[Fe(CN)_6]$ gefällt wird, während bei einem Überschuß von $H_4Fe(CN)_6$ diese Verbindung in Mischung mit $H_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ abgeschieden wird.

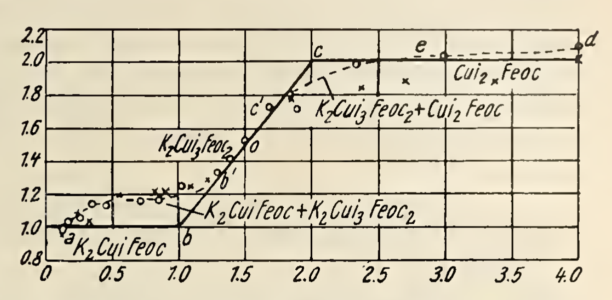


Fig. B 155. Zusammensetzung der aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ entstehenden Niederschläge

Die Reaktion $Cu^{\cdot} + Fe(CN)_6^{\prime\prime\prime}$.

Nach Wittstein[48]) bildet CuCl mit $K_3Fe(CN)_6$ einen braunen Niederschlag. Da nach Schönbein[62]) und Boudault[70, 71]) $Cu^{\cdot}$ durch Ferricyanid außerordentlich leicht zu $Cu^{\cdot\cdot}$ oxydiert wird, so ist nach den allgemeinen Betrachtungen S. B 580 der braune Niederschlag ein Kupfer(2)-Eisen(2)-cyanid. Mit Hilfe der indirekten Analyse fanden E. Müller und Wegelin[787]), daß aus CuCl (in NaCl-Lösung) + $K_3Fe(CN)_6$ die folgenden Verbindungen, je nach dem Mischungsverhältnis auftreten können:

Entstehende Produkte		Mischungsverhältnis CuCl : $K_3Fe(CN)_6$[Mole]					
$Cu^{II}K_2[Fe(CN)_6]$	braun		0—1	1—2			
$Cu_3^{II}K_2[Fe(CN)_6]_2$	braun	2			2—2,7		
$Cu_2^{I}K_2[Fe(CN)_6]$	weiß					2,7—4,4	
$Cu_3^{II}Cu^{I}K[Fe(CN)_6]_2$	—						
$Cu_3^{I}K[Fe(CN)_6]$	weiß						> 10

Es scheiden sich also bei geringen Mengen $Cu^{\cdot}$ zuerst Cupriverbindungen ab und diese werden allmählich bei steigender $Cu^{\cdot}$-Menge zu Cu^{I}-ferrocyaniden reduziert; erst wenn $Cu^{\cdot} : Fe(CN)_6^{\prime\prime\prime\prime} > 10$ scheint eine einheitliche Verbindung $Cu_3^{I}K[Fe(CN)_6]$ zu entstehen. Vgl. hierzu auch die Cu^{I}-ferrocyanide.

Die einzelnen Cu(2)-ferrocyanide.

Cupri-ferrocyanid, $Cu_2[Fe(CN)_6]$ aq.

Darstellung ergibt sich aus den obigen Untersuchungen.

Aggregatzustand und Hydratation. Der nach diesen Methoden erhaltene Niederschlag ist amorph und enthält Wasser. Es fanden: 10 H_2O Wyrouboff[251]), Löwenstein[718]) für das mit 5%iger H_2SO_4 im Gleichgewicht befindliche Produkt;

7 H_2O (lufttrocken) Rammelsberg[82]); 6 H_2O (über H_2SO_4 getrocknet) Wyrouboff[212]). Auf Grund kolloidchemischer Untersuchungen nimmt Tinker[890]) ein 3-Hydrat an, Hartung[945]) fand nach Trocknen über H_2SO_4 3 H_2O. Löwenstein[718]) stellte fest, daß das mit 5%iger Schwefelsäure im Gleichgewicht befindliche 10-Hydrat bei 25° kontinuierlich entwässert wird und daß keine Anhaltspunkte für bestimmte Hydrate vorliegen. Zu ähnlichen Ergebnissen führten auch Messungen von Hartung[945]) über Wasseraufnahme bei verschiedenen Dampfdrucken sowie Dampfdruckmessungen von Katz[1029]) an Präparaten mit wechselndem H_2O-Gehalt.

Die *Wärmeentwicklung* bei Adsorption von Wasser ist von Katz[1029]) bestimmt worden; sie ist wesentlich anders als bei anderen quellbaren Stoffen.

Farbe. Die Farbe des $Cu_2[Fe(CN)_6]\cdot aq$ ist mahagonibraun und wird beim Erhitzen bräunlichschwarz. Beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Farbe zurück (Houston[224])). Bei der Wasseraufnahme (Quellung s. oben) ist ebenfalls Farbänderung beobachtet worden, die violettschwarze Farbe (Katz[1029])) geht in eine lichtbraune über.

Löslichkeit:. $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ist in Wasser und verdünnten Säuren sehr wenig löslich, wohl aber in NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$-Lösung[267]). Durch Peptisationsmitel, vor allem durch Adsorption von $Fe(CN)_6''''$-Ionen wird es als Kolloid in Lösung gebracht. Die Frage, ob hierbei diese Ionen nur adsorbiert oder gleichzeitig chemisch gebunden werden, ist noch nicht geklärt. (Näheres siehe im kolloidchemischen Teil S. B 630, z. B. Duclaux[614]).

Die *Adsorptionsgleichgewichte* zwischen $Cu_2[Fe(CN)_6]\cdot aq$ und Elektrolytlösungen sind von Frankert und Wilkinson[1058]) untersucht worden; über die Absorption von Wasser aus Rohrzuckerlösungen hat Tinker[890]) Angaben gemacht.

Chemische Eigenschaften. Den thermischen Zerfall des (K-haltigen) Salzes untersuchte bereits Berzelius[26]). Das reine Salz gibt (Rammelsberg[82])) bei der Destillation unter Luftabschluß unter Abgabe von $(CN)_2$ eine bräunlichschwarze Masse. Durch heiße Säuren wird $Cu_2[Fe(CN)_6]$ zersetzt (Fresenius[267]). In Wasser suspendiert, wird $Cu_2Fe(CN)_6$ bereits durch Kohlensäure zersetzt[394]).

Durch Erhitzen mit konzentrierten Säuren will Williams[829]) verwickelt zusammengesetzte Verbindungen erhalten haben.

Doppelsalze.

$CuLi_2[Fe(CN)_6]$ (Analyse fehlt) aus $Cu_2Fe(CN)_6$ und $Li_4Fe(CN)_6$-Lösung; unlösliche, rote, quadratische Blättchen oder braunrote Nadeln (Messner[457])).

$CuNa_2[Fe(CN)_6]\cdot 4\,H_2O$[456, 1155]) (vgl. auch Schulz[120])). Darstellung durch Kochen einer $Cu^{\cdot\cdot}$-Lösung oder von $Cu_2Fe(CN)_6$ mit $Na_4Fe(CN)_6$[456, 457]). Es kristallisieren braune, quadratische Prismen[456]).

Cupri-Kalium-ferrocyanid. Daß der bei Fällung von $Cu^{\cdot\cdot}$ mit $K_4Fe(CN)_6$ entstehende braune Niederschlag (Hattchetts Braun) selbst bei Überschuß von $Cu^{\cdot\cdot}$ kalihaltig ist, wurde schon früh erkannt (Mosander[32])); s. auch S. B 581. Reindel[191]) glaubte eine Verbindung $Cu_3^{II}K_2[Fe(CN)_6]_2\cdot aq$ annehmen zu können und diese soll nach [787]) entstehen, wenn $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6''''$-Lösungen im Verhältnis 3: 2 gemischt werden, wobei vollständige Ausfällung stattfindet; vgl.. Fig. B 155. Rammelsberg[88]) fand eine sehr verwickelte, von den Bildungsbedingungen abhängige Zusammensetzung, also nicht einheitliche Produkte, und dies entspricht auch der Auffassung von Wyrouboff[251]) und Messner[456]); vgl. auch [74, 120, 198, 212, 214, 428]). Die systematische Untersuchung der Frage durch Müller ist

bereits besprochen. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich eine einheitliche Verbindung herstellen, nämlich

$CuK_2[Fe(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$ [457, 1155]), welche beim Kochen von CuCN mit $K_3Fe(CN)_6$ aber auch auf anderem Wege [798]) entsteht; brauner Kristallniederschlag oder braunrote quadratische Prismen. Auch hierzu ist Müller, S. B 581 zu vergleichen; das von ihm angenommene Cu^I-Cu^{II}-Doppelsalz (S. B 581) ist sonst nicht bekannt.

$Cu(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ (Wassergehalt nicht bestimmt) wird dargestellt durch Kochen von $Cu_2Fe(CN)_6$ mit $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$; es scheiden sich wenig lösliche braunrote, zersetzliche Würfel ab [456]) (vgl. auch [120])).

$CuCa[Fe(CN)_6]$, kleine braune, quadratische, schwerlösliche Prismen.

$CuSr[Fe(CN)_6]$ aus $Cu_2Fe(CN)_6$ und $Sr_2Fe(CN)_6$-Lösung; braune, schwerlösliche, quadratische Prismen [456]).

$CuBa[Fe(CN)_6]$ entsteht durch Kochen von $Cu_2Fe(CN)_6$ mit $Ba_2Fe(CN)_6$; wenig lösliche, braune, quadratische Prismen [456]).

$CuMg[Fe(CN)_6] \cdot 13\,H_2O$ aus $Cu_2Fe(CN)_6$ und $Mg_2Fe(CN)_6$-Lösung; violettbraune, quadratische Prismen, wenig löslich (Messner [456])); (vgl. auch [1155])).

Cupri-Hydrazinium-Ferrocyanid s. Rây, Gupta [1103a]).

Kupfer(2)-Eisen(3)-cyanide, Cupri-ferricyanide.

Erste Angaben über die Umsetzung von $Cu^{\cdot\cdot}$ mit $[Fe(CN)_6]'''$ von Gmelin [28]). Im Gegensatz zum Verhalten des $[Fe(CN)_6]''''$ gegenüber Kupfer(2)salzen und entgegen den Befunden von Luckow [428]) fällt hierbei die Verbindung $[Cu_3Fe_2(CN)_{12}]$ alkalifrei aus (Quincke [430]), E. Müller [787]), Hedrich [913]), Kolthoff [1000])). Braungelbe [28]), auch grünliche [48, 787]) Fällung, welche in NH_3 mit grüner Farbe löslich ist (Wittstein [48], Luckow [428])). Wird durch S_2O_3'' sofort reduziert (Diehl [145])). Über die kolloidchemischen Eigenschaften [683]) s. S. B 632.

Pentacyanide des zwei- und dreiwertigen Eisens.

Übergang von Eisenhexacyaniden in -Pentacyanide.

Sowohl im $Fe(CN)_6''''$- wie im $Fe(CN)_6'''$-Ion läßt sich eine CN-Gruppe abspalten und durch andere Reste ersetzen, wobei verschiedene Reihen der Pentacyanverbindungen entstehen, die dann ihrerseits durch Austauschreaktionen, Oxydation usw. ineinander überführbar sind.

1. Salpetersäure oder salpetrige Säure verwandelt Alkaliferro- oder -ferricyanide in Nitrosoprussiverbindungen $[Fe(CN)_5NO]''$ (Playfair[91]), Weith[190]), Schwarzkopf[757]), Hadow[174a])).

2. Gewisse starke Oxydationsmittel (Chlor, Chlorat und Salzsäure, Jod) führen die Hexacyanide in Aquoprussisalze $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ über (Städeler[201]), Skraup[258]), Bong[246]), Cambi[755])).

3. Kohlenoxyd vermag bei höherer Temperatur mit gelöstem $K_4Fe(CN)_6$ oder $K_3Fe(CN)_6$ Carbonylprussosalz $[Fe^{II}(CN)_5CO]'''$ zu bilden (Muller[361])).

4. Gelöste Ferro- und Ferricyanide erleiden nach längerer Zeit, schneller bei Erwärmen, bei Belichtung oder in Gegenwart von Säuren eine (meist nur geringfügige) Hydrolyse, wobei Aquoprusso- oder Aquoprussiverbindungen $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]'''$ oder $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ entstehen. (Schwarzkopf[757]), Jimori[1160, 1229]), Baudisch[980, 1296, 1297]).)

5. Alle Pentacyanide lassen sich durch CN' im Überschuß wieder in Hexacyanide verwandeln.

Von den genannten Reaktionen verlaufen Nr. 1 und 2 völlig unübersichtlich, während Nr. 3 scheinbar ein einfacher — allerdings sehr überraschender — Substitutionsvorgang ist; diese drei Reaktionen sind zur präparativen Darstellung von Pentacyaniden geeignet; sie werden eingehender im speziellen Teil S. B607, 605, 602, besprochen werden. Die Reaktion Nr. 4 ist zur Herstellung von Pentacyaniden bisher noch nicht geeignet befunden worden, ihr Verlauf ist aber von allgemeinerer Bedeutung, weil sie den Schlüssel zur Aufklärung der übrigen Übergangsreaktionen zu liefern scheint. Da man erst in neuerer Zeit auf diese Bildungsweise von Pentacyaniden aufmerksam geworden ist, so darf man vermuten, daß zahlreiche ältere Beobachtungen über die in Ferro- und Ferricyanidlösungen sich vollziehenden Umwandlungen zu dieser Reaktion in Beziehung stehen.

Ein allseitiges Bild von den in Hexacyanidlösungen vor sich gehenden Reaktionen zu gewinnen, ist z. Z. noch nicht möglich, weil die maßgebenden Faktoren — Temperatur, Acidität, Licht, Sauerstoff — meist ungenügend berücksichtigt wurden, und weil quantitative Untersuchungen so gut wie vollständig fehlen. Ohne Rücksicht auf die Pentacyanidbildung lassen sich die wichtigsten Vorgänge folgendermaßen schematisch beschreiben:

1. $[Fe(CN)_6]'''' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 6CN'$ oder $Fe(CN)_6'''' + 6H_2O \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 6HCN + 6OH'$ (Folgereaktionen: $Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = Fe(OH)_2$ oder $2Fe^{\cdot\cdot} + Fe(CN)_6'''' \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]$

2. $Fe(CN)_6''' \rightarrow Fe^{\cdots} + 6CN'$ oder $Fe(CN)_6''' + 6H_2O \rightarrow Fe^{\cdots} + 6HCN + 6OH'$ (Folgereaktionen: $Fe^{\cdots} + 3OH' = Fe(OH)_3$ oder Berlinerblaubildung auf Grund der S. B 527 beschriebenen Reaktionen)
3. $2Fe(CN)_6'''' + O + H_2O \rightleftarrows 2Fe(CN)_6''' + 2OH'$.

Man sieht, daß Nr. 3 von links nach rechts nur in Gegenwart von O_2 vor sich gehen kann. Die durch die Gleichungen unter 1 und 2 beschriebenen Vorgänge lassen sich ohne weiteres auch als Folgereaktionen einer primären Pentacyanidbildung betrachten:

$$Fe(CN)_6'''' + 2H_2O \rightarrow [Fe(OH_2)(CN)_5]''' + HCN + OH'$$
$$[Fe(H_2O)(CN)_5]''' + 4H_2O \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 5HCN + 5OH'.$$

Ob nun die Pentacyanidbildung stets als Primärreaktion bei Hydrolyse von Hexacyaniden zu betrachten ist, wie neuere Autoren annehmen, oder ob diese Reaktion auf mehreren (unabhängigen oder gekoppelten) Wegen erfolgen kann, ist z. Z. vollständig unbekannt.

Aus diesem Grunde schien es geboten, bei der folgenden Beschreibung der hydrolytischen Pentacyanidbildung auf alle jene Vorgänge Rücksicht zu nehmen, die mit dieser Reaktion im Zusammenhang stehen.

Bildung von Pentacyanid aus Hexacyanid durch Hydrolyse ohne Licht.

Hydrolyse von $[Fe(CN)_6]''''$ (ohne Licht).

Ein Anzahl von Beobachtungen über den Verlauf der Spaltung von gelöstem Ferrocyanid bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur oder in Gegenwart von Säuren und Oxydationsmitteln ist bereits S. B 477 mitgeteilt worden. Schwarzkopf[757]) hat zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß bei hydrolytischem Zerfall von $Fe(CN)_6''''$ primär Pentacyanid entstehe. Er ging aus von der Bildung des $[Fe(CN)_5NO]''$ aus $Fe(CN)_6''''$ und NO_2', deren Mechanismus aufgeklärt werden sollte. Alle seine Versuche sind im zerstreuten Tageslicht ausgeführt. Zuerst zeigt er, in Übereinstimmung mit älteren Autoren, daß eine $Fe(CN)_6''''$-Lösung beim Erwärmen schwach alkalisch wird und freie HCN enthält, die durch einen Gasstrom ausgetrieben oder durch HCOH gebunden werden kann, wobei die Alkalität steigt. Formuliert man die Hydrolyse $Fe(CN)_6'''' + H_2O \rightarrow Fe(CN)_5''' + HCN + OH'$, so könnten in einer nitrithaltigen Ferrocyanidlösung folgende Reaktionen verlaufen:

$Fe(CN)_5''' + NO_2' \rightarrow [Fe^{II}(CN)_5NO_2]''''$ und $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O \rightarrow [Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2OH'$ (vgl. hierzu S. B 607 und B 613).

Tatsächlich läßt sich auch in geringem Umfange die Bildung von $[Fe(CN)_5NO]''$ nachweisen. Sie kann bedeutend gesteigert werden, wenn man HCN und OH′, die Hydrolysenprodukte, welche die Neubildung des Pentacyanrestes hindern, fortlaufend beseitigt. Bereits durch dauernde Neutralisation von OH′ wird die Bildung von Nitroprussid erhöht; stärker noch, wenn man durch $HgO + MgSO_4$ gleichzeitig CN′ und OH′ abfängt; man erzielt dann auch in kalter Lösung eine weitgehende Reaktion.

Eine quantitative Umsetzung von Ferrocyanid und Nitrit zu Nitrosoprussisalz läßt sich erreichen, wenn man durch eine Lösung von $Ca_2Fe(CN)_6 + NaNO_2$ bei 100° einen dauernden CO_2-Strom leitet; dann wird abgespaltene HCN fortgeführt, während gleichzeitig die Umsetzungen $Ca^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightarrow Ca(OH)_2$ und $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ für völlige Beseitigung des OH′ sorgen. Diese Tat-

sachen sind eine starke Stütze für die obige Formulierung der Hexacyanidhydrolyse und der $[Fe(CN)_5NO]''$-bildung. Der Nachweis für die Entstehung von Aquoprussosalz bei der Hydrolyse von $Fe(CN)_6''''$ ist von Jimori[1160, 1229] erbracht worden durch optische Messungen an erwärmten oder angesäuerten (oder belichteten) Lösungen von $Fe(CN)_6''''$ (vgl. Fig. B 156). Die für die Hydrolyse charakteristische Gelbfärbung (früher vielfach auf $Fe(CN)_6'''$ oder kolloides $Fe(OH)_3$ zurückgeführt) kommt im Absorptionsspektrum darin zum Ausdruck, daß die Absorption der hydrolysierten $Fe(CN)_6''''$-Lösung sich der der $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]'''$-Lösung, nicht aber der des $Fe(CN)_6'''$-Ions nähert.

Auch Potentialmessungen führten zu dem Ergebnis, daß Erwärmung und Ansäuern dieselben Änderungen hervorrufen, wie Belichtung[1160]. Ob bei den Versuchen von Jimori[1160] und Schwarzkopf[757] der (nicht völlig ausgeschlossene) Sauerstoff eine qualitative oder quantitative Änderung des Reaktionsablaufes bedingt, ist nicht feststellbar.

Hydrolyse von $Fe(CN)_6'''$ (ohne Licht).

Während in einer von Sauerstoff freien $Fe(CN)_6''''$-Lösung freiwillig nur normale Dissoziation und Hydrolyse erfolgen können, sind unter denselben Verhältnissen bei der $Fe(CN)_6'''$-Lösung auch andere Reaktionsmöglichkeiten gegeben; es kann sowohl ein Zerfall unter Sauerstoffentwicklung stattfinden, wie auch eine, sich an geringfügige Hydrolyse anschließende Reduktion durch CN'. Diese Vorgänge, die in beiden Fällen zur Bildung von $Fe(CN)_6''''$ führen, sind auf S. B 526 und B 527 ausführlich besprochen worden; ihre Beeinflussung durch Licht wird S. B 589 behandelt.

Die Hydrolyse der $Fe(CN)_6'''$-Lösung scheint, nach deren guter Haltbarkeit im Dunkeln beurteilt, nur klein zu sein; nach Grube[839] ist sie geringer als bei $Fe(CN)_6''''$ und verläuft nach $Fe(CN)_6''' + 3K^{\cdot} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3KCN + 3HCN$. Im Gegensatz hierzu vertritt neuerdings Jimori[1160] die Auffassung, daß auch diese Hydrolyse — ebenso wie bei $Fe(CN)_6''''$ — in Stufen erfolgt und zunächst zum Aquoprussiion $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ führt. Er geht von der älteren Beobachtung (vgl. β-$K_3Fe(CN)_6$, S. B 469) aus, daß $K_3Fe(CN)_6$ aus gewissen sauren Lösungen nicht in Platten (Prismen), sondern in Nadeln kristallisiert. Nachdem er gezeigt hat, daß Prismen und Nadeln bis auf die Kristalltracht völlig übereinstimmen, findet er, daß die Kristallisation in Nadeln auch durch einen geringen Zusatz von $[Fe^{III}(H_2O)(CN)_5]Na_2$ hervorgerufen werden kann. Ferner ließ sich durch längere Einwirkung starker Säuren sowie durch Erwärmen von $Fe(CN)_6'''$-Lösung ein violettes, in CH_3OH lösliches und durch Alkalien in $[Fe^{II}(H_2O)(CN)_5]'''$ umwandelbares Produkt erzeugen, das hiernach als $[Fe^{III}(H_2O)(CN)_5]''$ anzusprechen ist. Aus diesen Befunden schließt Jimori, daß die erste Stufe der Hydrolyse von $Fe(CN)_6'''$ der Reaktion $Fe^{III}(CN)_6''' + 2H_2O \rightarrow [Fe^{III}(H_2O)(CN)_5]'' + HCN + OH'$ entspricht; dieser in der Kälte kaum merkbare, langsame Vorgang wird erst durch Erwärmung und längere Säurewirkung (auch durch Belichtung) in größerem Umfange hervorgerufen.

Jimori nimmt weiter an, daß die spontane Reduktion von $Fe(CN)_6'''$ stets über die Pentacyanide verläuft:

$$Fe(CN)_6''' + H_2O \rightarrow [Fe^{III}(H_2O)(CN)_5]'' + HCN + OH';$$
$$2[Fe(^{III}H_2O)(CN)_5]'' + 2OH' \rightarrow 2[Fe^{II}(H_2O)(CN)_5]''' + O + H_2O$$

(vgl. hierzu die Lichtreaktion S. B 589).

Bildung von Pentacyaniden aus Hexacyaniden im Licht. (Photochemie der Eisencyanide.)

Es liegt eine große Zahl von Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit der Ferro- und Ferricyanidlösungen vor, deren älteste von Scopoli (1783, bei [6b]) stammen dürfte. Die von Baur[1078]) vertretene Auffasung, daß reine Ferrocyanidlösung vom Licht nicht beeinflußt werde und daß nur ein stets vorhandener geringer $Fe(CN)_6'''$-Gehalt die Lichtempfindlichkeit von Ferrocyanid vortäuscht, kann als widerlegt gelten.

Verhalten von Ferrocyanidlösungen im Licht.

Die meisten Beobachtungen sind mit Sonnenlicht ausgeführt worden; Haber[628]) und Foster[647]) arbeiteten mit Hg-Bogenlampen aus Uviol- oder Quarzglas, Baudisch[1297]) benutzte auch den Kohle-Eisen-Lichtbogen. Nach Verzijl und Kolthoff[1036]) liegt der wirksame Wellenbereich zwischen 350 und 500 mμ, was mit der Lage der Extinktionskurve (S. B 474) einigermaßen übereinstimmt. Vgl. Iimori[1229]) u. S. B 588. Mitteilungen über die Lichtintensität fehlen vollständig, so daß auch „quantitative" Angaben über den Zersetzungsgrad nicht verwertbar sind.

Wenn Ferrocyanidlösungen ohne besondere Maßnahmen (also bei Luftzutritt) stark belichtet werden, tritt unter Gelbfärbung eine Umwandlung ein; eine anfänglich neutrale Lösung wird alkalisch und enthält dann Blausäure sowie einen Niederschlag von $Fe(OH)_3$; eine saure Lösung enthält Blausäure und scheidet Berlinerblau ab (Schönbein[75]), Moldenhauer[426]), Matuschek[543]), Verzijl, Kolthoff[1036]); die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit fallender Konzentration[543]) und wird von $Fe(CN)_6'''$ beschleunigt[1036])).

Lichtreaktion unter Ausschluß von Sauerstoff.

Bereits Kassner[481]) gibt an, daß eine unter Luftausschluß belichtete $Fe(CN)_6''''$-Lösung keinen $Fe(OH)_3$-Niederschlag fallen läßt und im übrigen nur wenig verändert wird; eine ähnliche Feststellung rührt von Foster[647]) her. Man übersieht leicht, daß die Entstehung von $Fe(OH)_3$ (oder Berlinerblau) nur bei Zutritt von O_2 möglich ist, wenn man nicht ganz unwahrscheinliche Reaktionen annehmen will. Genauer untersucht wurde der Einfluß des Lichtes auf *sauerstofffreie* Ferrocyanidlösungen von Baudisch und Mitarbeitern [954, 980, 1296, 1297]); seine älteren, methodisch nicht einwandfreien Versuche und die z. T. später berichtigten Angaben werden fortgelassen.

Baudisch[1296, 1297]) fand, daß eine CO_2-haltige $Fe(CN)_6''''$-Lösung sich bei Bestrahlung unter Bildung von weißem Ferroferrocyanid trübt; die geklärte Lösung wird bei erneuter Bestrahlung intensiv gelb, doch verschwindet die Farbe wieder im Dunkeln; die Bildung des Niederschlages macht es wahrscheinlich, daß unter diesen Umständen primär $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen entstehen. Haber[628]) und Foster[647]) hatten aus ihren Versuchen (in Gegenwart von O_2) gleichfalls geschlossen, daß die primäre Lichtreaktion als Dissoziation $Fe(CN)_6'''' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 6CN'$ zu betrachten ist, die im Dunkeln wieder verschwindet (s. unten). Wird eine neutrale O_2-freie $Fe(CN)_6''''$-Lösung belichtet, so wird sie alkalisch, doch verschwindet diese Reaktion im Dunkeln wieder. Das Auftreten von OH' hängt mit der Bildung von Aquopentacyanid zusammen, das sich durch Nitrosobenzol (Violettfärbung) nachweisen läßt; verbleibt die vorbelichtete Lösung eine Zeitlang im Dunkeln, so tritt die Nitrosobenzolreaktion nicht mehr ein. Baudisch formuliert:

$$[Fe(CN)_6]'''' + 2H_2O \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} [Fe(CN)_5)HCN)]''' + OH' + H_2O$$

$$\underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} [Fe(CN)_5H_2O]''' + OH' + HCN.$$

Ob die in CO_2-Lösung gefundene Bildung von Fe$^{\cdot\cdot}$ auch in neutraler Lösung stattfindet, ist nicht ersichtlich. — Von Jimori[1160]) wurde die Bildung von $[Fe(CN)_5H_2O]'''$ bei Belichtung einer O_2-freien $Fe(CN)_6''''$-Lösung spektroskopisch bestätigt (vgl. Fig. B 156) er gab später[1229]) an, daß die Dissociation $Fe(CN)_6'''' \rightarrow Fe(CN)_5''' + CN'$, die eigentliche Lichtreaktion, praktisch momentan erfolgt, während die anschließende vom Licht unbeeinflußte Hydrolyse langsam verläuft.

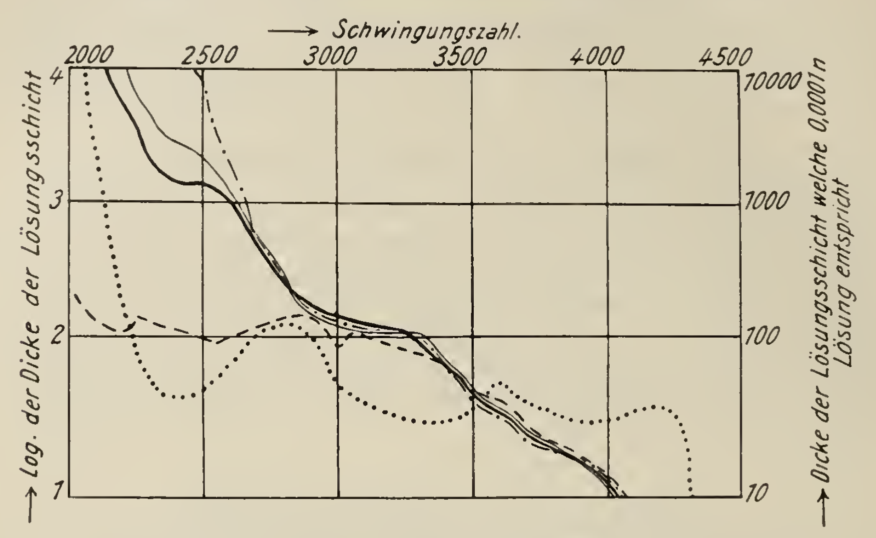


Fig. B 156. Extinktion verschiedener Komplexcyanidlösungen.
····· $K_3Fe(CN)_6$ —·—·— $K_4Fe(CN)_6$
——— $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ ——— $K_4Fe(CN)_6$ + Essigsäure
——— $K_4Fe(CN)_6$ nach Belichtung mit Sonnenlicht.

Von Rossi und Bocchi[1097]) ist diese Lichtreaktion (Kohlelichtbogen) etwas eingehender verfolgt worden; sie fanden, daß die Bildung von OH' (unter Luftausschluß) begrenzt ist, indem sich ein Gleichgewicht ausbildet; die Menge des OH' steigt mit der Konzentration des $Fe(CN)_6''''$, aber nur bis zu einem gewissen Grade und nimmt dann wieder ab. Ein Zusatz von KOH begünstigt in bestimmten Grenzen die Zersetzung. Die Abspaltung des OH' im Licht ist im Dunkeln anfangs umkehrbar; bei mehrfachem Wechsel von Licht und Dunkel verschwindet die Umkehrbarkeit in zunehmendem Maße. Ob dies durch unzureichenden Luftausschluß bedingt war, ist nicht feststellbar.

Auf Grund des durch Belichtung bedingten Überganges des Hexacyanides in Pentacyanid läßt sich eine photoelektrische Zelle herstellen (Iimori[1229])). Die größte Empfindlichkeit der Zelle liegt bei 440—450 mμ.

Lichtreaktion in Anwesenheit von Sauerstoff.

Eine Anzahl Beobachtungen wurde bereits erwähnt (S. B 587); Haber[628]) und Foster[647]) haben in die mit Hg-Bogenlampe (Uviol- und Quarzglas) belichtete Lösung O_2 eingeleitet; bei Verwendung von Uviolglas wurde $Fe(OH)_3 : CN' = 1:6$ gefunden, bei der Quarzglaslampe war die Menge CN' relativ geringer, weil CN'

wahrscheinlich z. T. zu Cyanat oxydiert wird. Da in der belichteten Lösung mit S'' oder OH' Fe$^{\cdot\cdot}$ nachweisbar ist, nehmen die Autoren als primäre Lichtreaktion den Vorgang $Fe(CN)_6'''' \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot} + 6CN'$ an, ihm schließt sich die rein chemische Oxydation $2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} + O \rightarrow 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O$ an. Weigert[779]) hat später gezeigt, daß diese Oxydation im Licht mit steigendem O_2-Druck zunimmt, aber bei weitem nicht proportional. Die Haber-Fostersche Auffassung dürfte den Sachverhalt nur zum Teil wiedergeben; zwar erfolgt nach Baudisch[1297]) unter gewissen Bedingungen (s. oben) die Bildung von Fe$^{\cdot\cdot}$ im Licht, aber daneben — und wahrscheinlich vorwiegend — findet die Bildung von Pentacyanid $[Fe(CN)_5H_2O]'''$ statt. Iimori[1160]) hat diese in belichteten (nicht luftfreien) Lösungen spektroskopisch nachgewiesen. Baudisch[1297]) fand (unter Verwendung spezifischer Farbreaktionen), daß das primär durch Licht gebildete gelbe $[Fe(CN)_5H_2O]'''$ durch O_2 zu dem tief violett gefärbten $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ oxydiert wird. Äußerlich erkennbar ist dieser Farbwechsel nicht ohne weiteres, weil $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]'''$ mit $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ zu schwach gelben Komplexen (s. S. B 597) zusammentritt; nur wenn dieser Vorgang (durch Zusatz von NaN_3) verhindert wird, tritt die violette Farbe des Oxydationsproduktes auf. Neben $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ bildet sich auch noch eine Peroxoverbindung von Aquoprussosalz. Im luftfreien System treten diese Umwandlungsprodukte nicht auf*).

Einige Vorsicht gegenüber diesen, nur durch neuartige Farbreaktionen erschlossenen Angaben erscheint geboten. Wahrscheinlich ist aber, daß die durch Licht in Gegenwart von O_2 erfolgende Zersetzung der Ferrocyanide mindestens z. T. durch die geringe Beständigkeit des Aquoprussosalzes bedingt ist.

Von Kistiakowsky[532]) ist gefunden worden, daß H_2O_2 die Lichtempfindlichkeit von $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ steigert, während umgekehrt die Zersetzung, von H_2O_2 im Licht durch $Fe(CN)_6''''$ merklich beschleunigt wird; diese Erscheinungen die Winther[930]) bestätigte, dürften mit der Bildung von Pentacyanid zusammenhängen.

Verhalten von Ferricyanidlösungen im Licht.

Ob die in unbelichteten Ferricyanidlösungen freiwillig verlaufenden Reaktionen (s. S. B 586) sämtlich oder nur z. T. vom Licht beschleunigt, oder ob neue Reaktionswege eingeschlagen werden, ist nicht bekannt. Daß Sonnenlicht oder starkes Tageslicht beim Ferricyanid beträchtliche Umwandlungen hervorruft, wurde zuerst von Schönbein[75]) erkannt, dann von Kirmayer und A. Vogel[156]), H. Vogel[221]), Baur[1078]) und vielen anderen bestätigt. Die belichteten Lösungen färben sich dunkelbraun; als wesentliche Reaktionsprodukte sind angegeben $Fe(OH)_3$, CN' und $Fe(CN)_6''''$ in neutralen und alkalischen, Berlinerblau, HCN und $Fe(CN)_6''''$ in sauren Lösungen. Matuschek[543]) und Eder[334]) fanden Zunahme der Zersetzung mit abnehmender Konzentration; dasselbe gilt nach Kassner[481]) für stark alkalische Lösungen, die gegenüber den neutralen erhöhte Lichtempfindlichkeit zeigen. Chastaing[264]) bemerkte starke Zunahme der Lichtwirkung vom roten zum violetten Teil des Spektrums. Nach der Extinktionskurve ist zu erwarten, daß die Lichtempfindlichkeit der Ferricyanide bis zu längeren Wellen geht als die der Ferrocyanide. Eder[334]) stellte fest, daß $K_3Fe(CN)_6$ weniger lichtempfindlich ist als das Ammoniumsalz; organische Stoffe (Zucker, Oxalate) steigern

---

*) Baudisch[1297]) verwendet zum Nachweis von Peroxoverbindungen 5-Aminouracil, das mit jenen eine tiefblutrote Färbung gibt; Ferricyanid neben viel Ferrocyanid wird durch reduziertes Penolphthalein nachgewiesen.

die Lichtempfindlichkeit sehr, ebenso $HgCl_2$[334]). Nach Kistiakowsky[532]) steigert auch H_2O_2 die Lichtempfindlichkeit von $Fe(CN)_6'''$ und dies befördert andererseits die Lichtzersetzung von H_2O_2. Sauerstoff (Luft) scheint die Lichtreaktion nicht wesentlich zu beeinflussen, doch ist zu beachten, daß das beim Zerfall von $Fe(CN)_6'''$ stets gebildete $Fe(CN)_6''''$ selbst licht- und sauerstoffempfindlich ist und daher Verwicklungen herbeiführen kann.

Während bei den älteren Autoren der Zerfall von $Fe(CN)_6'''$ im Licht als totale Hydrolyse und Selbstreduktion (S. B 586) betrachtet wurde, lassen neuere Untersuchungen erkennen, daß auch hier die Pentacyanidbildung eine — vielleicht die wichtigste — Rolle spielt. Von Iimori[1160]) ist gezeigt worden, daß Aquoprussisalz, $[Fe^{III}(H_2O)(CN)_5]''$, ebenso wie durch Säurezusatz oder Erwärmung in $Fe(CN)_6'''$-Lösung auch durch Belichtung erzeugt wird, daß gleichzeitig aber auch die Reaktion $2[Fe(H_2O)(CN)_5]'' + 2OH' \xrightarrow{\text{Licht}} [Fe^{II}(H_2O)(CN)_5]''' + O + H_2O$ erfolgt; $[Fe^{II}(H_2O)(CN)_5]'''$ wurde chemisch nachgewiesen. Hiernach wären Hydrolyse und Reduktion eine zusammenhängende Reaktionsfolge. Auch Baudisch[1297]) hat das Auftreten des violetten $[Fe^{III}(H_2O)(CN)_5]''$ bei Belichtung einer mit NaN_3 versetzten $Fe(CN)_6'''$-Lösung (unter Kühlung) festgestellt.

Eine weitere, zur Beurteilung der Lichtreaktion des $Fe(CN)_6'''$ beachtenswerte Tatsache ist von Schwarz und Tede[1152]) mitgeteilt worden; sie bestätigten an einer 3%igen $K_3Fe(CN)_6$-Lösung die Bildung von $Fe(OH)_3$ (kolloid) und $Fe(CN)_6''''$ und fanden als bisher nicht beobachtetes Produkt Dicyan, dagegen nicht CNOH, CO_2, NH_3, $(NH_2)_2CO$, HCOOH, H_2O_2, die z. T. nach der Grubeschen Auffassung des Reduktionsvorganges in alkalischer Lösung (s. S. B 527) gebildet werden müßten. Die Bildung von $(CN)_2$ wird gedeutet nach $2CN' + 2Fe(CN)_6''' = (CN)_2 + 2Fe(CN)_6''''$; und tatsächlich wurden $(CN)_2$ und $Fe(CN)_6''''$ in diesem Verhältnis gefunden. Diese Reaktion ist in schwach alkalischer oder saurer Lösung eine ausgesprochene Lichtreaktion, in stark alkalischer Lösung geht sie auch im Dunkeln vor sich. Auch Schwarz und Tede[1152]) halten die primäre Bildung von Aquoprussisalz für sehr wahrscheinlich. — Die mitgeteilten Feststellungen zeigen jedenfalls, daß der Verlauf der Umwandlung von $Fe(CN)_6'''$ im Licht noch keineswegs geklärt ist.

Allgemeine Übersicht über Pentacyanide.

Neben den Hexacyaniden des Eisens kennt man auch zahlreiche Komplexe mit 5 Cyangruppen, die Pentacyanide; in ihnen kann das Eisen zwei- oder dreiwertig auftreten, besitzt aber in jedem Falle die Koordinationszahl 6, so daß neben den 5 Cyangruppen noch eine weitere Gruppe gebunden wird; ist diese Gruppe R neutral (H_2O, NH_3, NO, CO), so ergeben sich die Komplexe

$$[Fe^{II}(CN)_5\,R]''' \text{ und } [Fe^{III}(CN)_5\,R]'';$$

ist R aber ein einwertiges Anion, (NO_2', AsO_2') so erhält man

$$[Fe^{II}(CN)_5\,R']'''' \text{ und } [Fe^{III}(CN)_5\,R']'''$$

Geschichte der Pentacyanide.

Im Anschluß an einen von Gmelin[28]) beschriebenen Versuch, der eine auffällige Farbreaktion erkennen ließ, fand Playfair[91, 92]) (1848) bei Einwirkung starker Salpetersäure auf die Blutlaugensalze die ersten und wichtigsten Vertreter der Pentacyanide, die Nitroprusside, auf. Seine Analysen führten zu einer un-

richtigen Formel, die von Kyd[94, 95]) verbessert wurde. Die als zutreffend anerkannte Formulierung ist von Gerhardt[108a]) zuerst aufgestellt worden. Über den langwierigen Streit wegen der Zusammensetzung der Nitroprusside s. Miolati[525]). — Durch Einwirkung starker Oxydationsmittel auf die Blutlaugensalze erhielten Städeler[201]) (1869), Bong[246]) (1875) und Skraup[244, 258] (1875—1877) Verbindungen, die als „Superferricyanide" beschrieben, aber erst sehr viel später von Cambi[755]) (1911) als Pentacyanide erkannt wurden. — Aus Mutterlaugen der Ferrocyankaliumfabrikation isolierte 1887 Muller[361]) $K_3[Fe(CN)_5CO]$, gewann daraus andere Salze und die freie Säure, und untersuchte die Carbonylprussoverbindungen, deren synthetische Herstellung ihm gelang, in den nächsten 20 Jahren recht ausführlich.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Umwandlungsprodukte der Nitroprusside führte K. A. Hofmann[461, 474, 476]) (1895) aus; die experimentell reichhaltigen Ergebnisse schienen zuerst recht verwickelt, aber 1900 konnte Hofmann[533]) auf Grund der Koordinationslehre alle neu aufgefundenen Verbindungen und ihre Wechselbeziehungen einheitlich und übersichtlich formulieren; diese Untersuchungen sind die Grundlage unserer heutigen Kenntnisse von den Pentacyaniden.

Allerdings hatte schon 1899 Miolati[525, 539]), gestützt auf die älteren und Hofmanns Arbeiten, die Koordinationslehre auf die Pentacyanide angewandt und war dabei zu Formulierungen gelangt, die mit denen Hofmanns weitgehend übereinstimmten.

Für die Aufklärung des Überganges der Hexacyanide in Pentacyanide waren von Wichtigkeit die umfangreiche Experimentaluntersuchung von Schwarzkopf[757]) (1911), die Arbeiten von Jimori[1160, 1229]) (ab 1927) sowie von Baudisch und dessen Mitarbeitern [954, 980, 1296, 1297]) (ab 1921); die letzten sind besonders dem Einfluß des Lichtes nachgegangen. An dem Ausbau unserer Kenntnisse von den Pentacyaniden haben in der neuesten Zeit italienische Forscher (Cambi, Rossi, Scagliarini, Pratesi) an erster Stelle teilgenommen; man verdankt ihnen auch die Aufklärung wichtiger Farbreaktionen der Nitrosoprussiverbindungen.

Einteilung und Bezeichnungsweise.

Wie bereits erwähnt, kennt man Pentacyanide des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisens; jede dieser Reihen zerfällt in mehrere Gruppen, die sich durch die Natur des 6. Substituenten unterscheiden. Die Bezeichnungsweise dieser Stoffe ist — auch nach Aufklärung ihrer Konstitution — recht verschiedenartig. So führt z. B. das „Nitroprussidnatrium" $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ noch folgende Namen:

Nitroso-pentacyan-ferrisaures Natrium,
Ferripentacyan-nitroso-Natrium,
Prussi-nitroso-Natrium,
Natrium-Eisen(3)-Nitrosopentacyanid,
Natrium-nitroso-pentacyano-ferriat.

Es erscheint zweckmäßig, an Stelle der umständlichen „rationellen Namen" die von Hofmann eingeführten Bezeichnungen „Prussoverbindungen" für die Ferropentacyanide und „Prussiverbindungen" für die Ferripentacyanide beizubehalten, und zwar unter Voranstellung des für die einzelnen Gruppen charakteristischen und ihre Eigenheiten bestimmenden 6. Substituenten. Hiernach werden in der Folge benannt:

$Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ Nitroso-prussi-Natrium,
$Na_4[Fe^{II}(CN)_5NO_2]$ Nitrito-prusso-Natrium,
$Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3]$ Ammoniak-prusso-Natrium.

Dementsprechend wird von Carbonyl-prusso-salzen oder Aquo-prussi-verbindungen gesprochen; doch müssen auch gelegentlich andere Bezeichnungsweisen herangezogen werden.

Bildung und Darstellung.

Die unmittelbare Bildung eines Pentacyanides aus Cyanid und Eisensalzen ist nicht sicher festgestellt. Städeler[201]) fand, daß der aus $Fe^{\cdot\cdot}$-lösung durch eine zur Bildung von $K_4Fe(CN)_6$ unzureichende Menge Cyanid gefällte orangefarbige Niederschlag die Zusammensetzung $Fe_2(CN)_5K \cdot aq$ besitzt und sich durch Nitrit unter Abscheidung von Ferrioxyd leicht in Nitrosoprussisalz überführen läßt. Da $Fe_2(CN)_5K \cdot aq$ als $KFe^{II}[Fe^{II}(CN)_5] \cdot aq$ betrachtet werden kann, und da $[Fe(CN)_5H_2O]'''$ mit Nitrit gleichfalls Nitrosoprussisalze bildet, so könnte möglicherweise jener orangefarbige Stoff das KFe^{II}-Salz von $[Fe(CN)_5H_2O]'''$ sein.

Die ***Umwandlung von Hexacyaniden in Pentacyanide*** ist in ihren Grundzügen bereits im vorausgehenden Abschnitt, S. B 584, geschildert worden; die Darstellungsweisen der einzelnen Pentacyanidreihen werden im folgenden Abschnitt mitgeteilt werden.

Wechselseitige Umwandlungen der Pentacyanide durch Ladungsänderung des Eisens oder Austauschreaktionen.

Während eine Abspaltung der Cyanreste aus den Pentacyaniden nur unter Zerstörung des ganzen Komplexes möglich ist, gelingt es leicht, den für eine bestimmte Pentacyanidgruppe charakteristischen 6. Substituenten quantitativ gegen einen anderen auszutauschen, wobei der $Fe(CN)_5$-Rest erhalten bleibt. Es bietet auch meist keine Schwierigkeiten, den Ladungszustand des Eisens durch Oxydation oder Reduktion zu beeinflussen, so daß der Übergang Prusso $\rightleftarrows$ Prussi oder $[Fe^{II}(CN)_5R]^n \rightleftarrows [Fe^{III}(CN)_5R]^{n-1} + \ominus$ in vielen Fällen durchführbar ist. Diese beiden Reaktionsmöglichkeiten erlauben es, von einer Gruppe der Pentacyanide in die andere zu gelangen; sie mußten vielfach ausgenutzt werden, da ja der unmittelbare Übergang von Hexacyaniden in die Pentacyanide nur in wenigen Fällen möglich ist. Die Einzelheiten dieser Reaktionen werden im speziellen Teil angegeben; es sei jedoch schon hier darauf hingeweisen, daß mehrere dieser Umwandlungsreaktionen umkehrbar sind, so daß sich also Gleichgewichte ausbilden. Ein besonders charakteristischer Fall hierfür ist die Überführung der Nitrosoprussisalze durch Alkalien in Nitritoprussosalze, die durch Säuren rückgängig gemacht werden kann:

$$[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2\,OH' \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O.$$

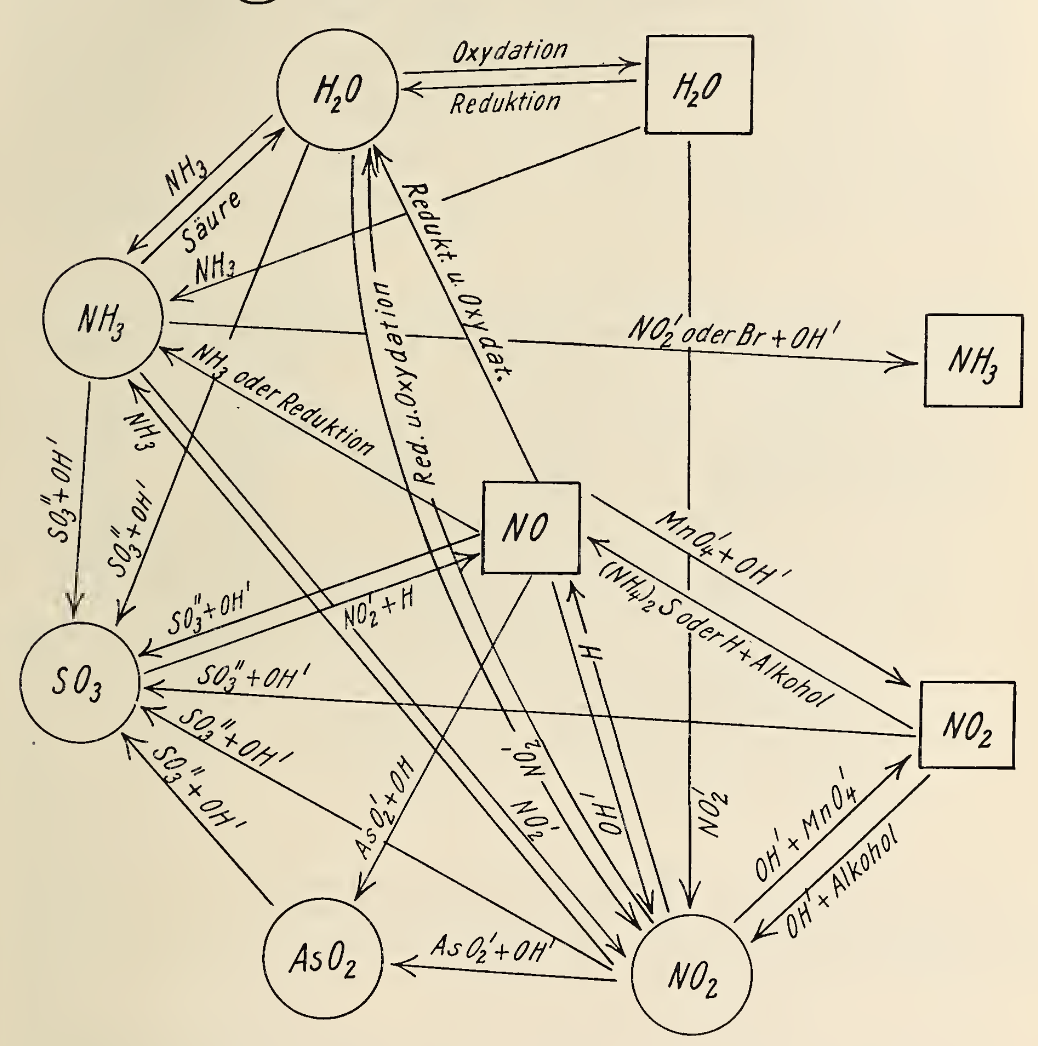
Da $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]''''$ bei 405 $m\mu$ ein Absorptionsmaximum hat, während $[Fe^{III}(CN)_5NO]''$ dort praktisch nicht absorbiert, konnten Cambi und Szegö[1167, 1264]) diese Gleichgewichte durch Extinktionsmessungen bestimmen; bei 15° fanden sie

$$K_c = [Fe(CN)_5NO]\,[OH']^2 / [Fe(CN)_5NO_2] = (1{,}353 \pm 0{,}025) \times 10^4;$$

hieraus berechnet sich, daß in 0,1 molarer wäßriger Lösung das Nitrito-prussosalz zu 13,2% in Nitrosoprussisalz übergeht.

Weitere Fälle von Gleichgewichten sind aus der folgenden Übersicht zu entnehmen, die die wichtigsten Umwandlungen von Pentacyaniden ineinander zeigt, aber die Übergänge Hexacyanid ⇄ Pentacyanid nicht berücksichtigt. Diese Angaben sind ganz vorwiegend den Untersuchungen von Hofmann[461, 474, 476, 533]) entnommen.

Prussoverbindungen sind durch Kreise, Prussiverbindungen durch Rechtecke dargestellt, also (H₂O) $= [Fe^{II}(CN)_5H_2O]'''$ oder [NO] $= [Fe^{III}(CN)_5NO]''$.



Die Inschriften neben den Pfeilen bezeichnen Reagenzien oder Vorgänge, durch die sich die Umwandlung im Sinne der Pfeilrichtung vollzieht.

Physikalische Eigenschaften der festen Pentacyanverbindungen.

Die Ferropentacyanide sind meist gelbe, die Ferripentacyanide meist rot- bis blauviolette Verbindungen. Die in Wasser löslichen Salze werden kristallisiert erhalten, während die Schwermetallsalze zum großen Teil schwerlöslich und

amorph sind. Die kristallisierenden Salze enthalten vielfach Kristallwasser, welches allerdings in manchen Fällen schon weit unter 100° abgegeben wird.

Magnetismus: Die magnetischen Eigenschaften sind von Welo[1102, 1235] eingehend untersucht worden. Ammoniak-, Aquo- und Nitritoprussiverbindungen sind paramagnetisch, die Zahl der Weißmagnetonen entspricht annähernd einem Bohrmagneton und dieses der Differenz der effektiven Atomnummer des Komplexes und der Elektronenzahl des Kryptons (Regel von Bose). Die Prussoverbindungen und das Nitrosoprussinatrium sind hingegen diamagnetisch. Von einer Wiedergabe der älteren Zahlen ist abgesehen worden, weil Welo[1235] die Resultate der ersten Arbeit [1102] zum großen Teil widerrufen hat. Die Messungen [1235] sind bei 3 verschiedenen Temperaturen, und zwar bei Zimmertemperatur, bei Kühlung mit Eis (+ 2,4°) und Kühlung mit fester Kohlensäure (— 70°) ausgeführt worden. Mit Hilfe dieser Werte sind die Konstanten C und Θ der Curie-Weissschen Gleichung $\chi_a (T - \Theta) = C$ (χ_a = Atomsuszept. von Fe) ermittelt und sodann χ für T = 20° berechnet worden; p = Weiss-Magnetonen.

Tab. 32. Magnetische Eigenschaften der Pentacyanide.

Paramagnetische Salze	$\chi \times 10^6$ (t = 20°)	C	Θ	p
$Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2H_2O$	7,43	0,707	—24	11,8
$Na_2[Fe(CN)_5OH_2] \cdot 2{,}6H_2O$	6,38	0,641	—25	11,3
$Na_3[Fe(CN)_5NO_2] \cdot 2H_2O$	5,60	0,639	—25	11,2

Diamagnetische Salze	$\chi \times 10^6$	$\chi_a \times 10^6$
$Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3] \cdot 4{,}2H_2O$	—0,379 ± 2	18
$Na_5[Fe^{II}(CN)_5SO_3] \cdot 8{,}8H_2O$	—0,393 ± 6	31
$Na_4[Fe^{II}(CN)_5NO_2] \cdot 7{,}5H_2O$	—0,364 ± 4	36
$Na_3[Fe^{II}(CN)_5OH_2] \cdot 2{,}3H_2O$	—0,229 ± 3	52
$Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	—0,348 ± 4	— 4,0
$K_3[Fe^{II}(CN)_5CO]$[1316]	—0,26	

Die Tatsache, daß merkwürdigerweise das Nitrosoprussinatrium als einziges Ferrisalz ebenfalls diamagnetisch ist, hängt vielleicht damit zusammen, daß das Absorptionsspektrum (s. S. B 595) des Nitrosoprussinatriums auch einfach gebaut ist wie das des diamagnetischen $K_4[Fe(CN)_6]$.

Physikalische Eigenschaften der gelösten Pentacyanverbindungen.

Farbe und Lichtabsorption. Die Lösungen der Prussoverbindungen sind hellgelb, die der Prussiverbindungen gelbrot oder rot bis violett gefärbt, vgl. bei den einzelnen Verbindungsklassen.

Die *Absorptionsspektren* der wichtigsten *Prussoverbindungen* im Ultraviolett sind von Cambi und Szegö[1166, 1167] gemessen worden; ihre Zahlen sind in Tab. 33 zusammengestellt und in Fig. B 157 gezeichnet (vgl. auch die Fig. B 156 von Iimori[1160]).

Tab. 33. Extinktionskoeffizienten (ε) von Prussoverbindungen.
(Fette Zahlen bedeuten Maxima, kursive Zahlen bedeuten Minima.)

$Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ 0,004 u. 0,001 m		$Na_3[Fe(CN)_5NO_2]$ 0,005 u. 0,0005 m		$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ 0,004 m		$Na_5[Fe(CN)_5SO_3]$ 0,002 m		$Na_4[Fe(CN)_5AsO_2]$ 0,008 m	
λmμ	log ε	λmμ	log ε	λmμ	log ε	λmμ	log ε	λmμ	log ε
475	1,381	465	1,301	490	1,398	500	2,000	495	1,097
450	2,028	450	1,864	450	2,286	450	2,286	450	1,296
400	**2,519**	405	**2,507**	400	2,592	400	2,424	400	1,752
350	2,482	400	2,500	387	**2,601**	350	2,512	357	**2,205**
332	*2,477*	350	2,266	350	2,464	300	2,768	350	2,199
300	2,576	317	*1,904*	326	*2,351*	250	3,574	312	*2,085*
275	2,792	300	2,410	300	2,724			300	2,106
		250	3,316	250	3,568			257	3,176

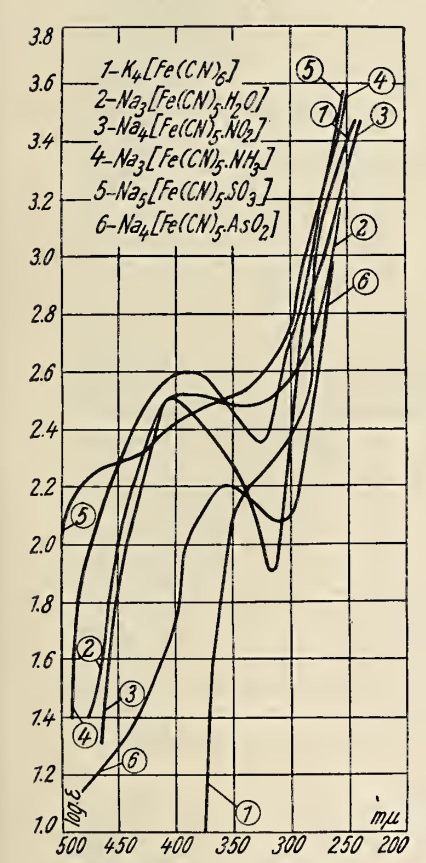


Fig. B 157. Extinktionskoeffizienten (ε) von $K_4Fe(CN)_6$ und Prussoverbindungen nach [1166, 1167]).

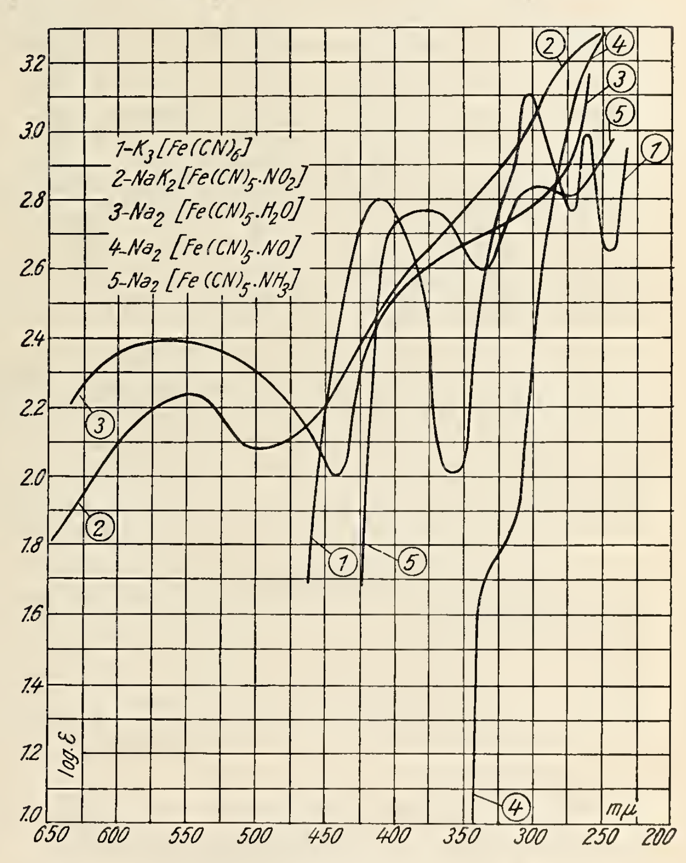


Fig. B 158. Extinktionskoeffizienten von $K_3Fe(CN)_6$ und Prussiverbindungen nach [1166]).

Man erkennt, daß die Extinktionskurven der Pentacyanide weniger einfach sind als die des sehr stabilen, durch Alkalihydroxyd nicht beeinflußbaren $K_4Fe(CN)_6$. Die Kurve für $Na_5[Fe(CN)_5SO_3]$, das stabilste der Pentacyanide, ist der des $K_4Fe(CN)_6$ am ähnlichsten; die Kurven für die wenig stabilen Aquo-, Ammoniak- und Nitrito-prusso-salze zeigen verwickeltere Form mit einem Max. bei 400 mμ; für die beständigere Arsenitoverbindung ist das Max. nach 360 mμ verschoben.

Die bräunlich gelbe Farbe der Aquoprussosalze wird bei Alkalizusatz gelbgrün; die dabei eintretende Änderung der Extinktionskoeffizienten ist von Cambi, Szegö[1166]) gemessen worden; sie nehmen in der Lösung das Gleichgewicht $[Fe(CN)_5H_2O]''' + OH' \rightleftarrows [Fe(CN)_5OH]'''' + H_2O$ an, vgl. hierzu die entsprechende Auffassung von Hölzl, S. B 598.

Die *Absorptionsspektren* der wichtigsten *Prussiverbindungen* sind von Cambi und Szegö[1166]) im Violett und Ultraviolett gemessen; die gefundenen Werte sind in der Tab. 34 enthalten und in Fig. B 158 dargestellt.

Tab. 34. Extinktionskoeffizienten (ε) von Prussiverbindungen und $K_3Fe(CN)_6$.

$K_3[Fe(CN)_6]$ 0,001 m		$NaK_2[Fe(CN)_5NO_2]$ 0,004 — 0,001 m		$Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$ 0,001 m		$Na_2[Fe(CN)_5NO]$ 0,01 — 0,0005 m		$Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$ 0,0002 m	
λmμ	log ε	λmμ	log ε	λmμ	log ε	λmμ	log ε	λmμ	log ε
461	1,698	638	1,875	614	2,301	342	1,000	422	1,698
450	2,176	600	2,092	565	**2,398**	325	1,780	400	2,740
412	**2,808**	548	**2,240**	500	2,100	300	2,332	381	**2,778**
375	2,440	495	*2,084*	443	*2,000*	275	3,000	350	2,660
358	*2,012*	450	2,212	400	2,516	250	3,272	333	*2,602*
325	2,756	400	2,542	350	2,674			298	**2,845**
303	**3,108**	350	2,772	300	2,788			275	*2,813*
272	*2,764*	300	3,036	262	3,100			250	2,920
261	**2,992**	250	3,280						
244	*2,648*								
233	2,900								

Man erkennt eine gewisse Ähnlichkeit der Extinktionskurven von $K_3Fe(CN)_6$ und $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NH_3]$; das nach chemischen Erfahrungen ziemlich beständige Nitrosoprussinatrium hat, wie $K_4Fe(CN)_6$ eine sehr einfach gebaute Kurve, woraus Cambi und Szegö auf besonders feste Bindung des N der NO-Gruppe an Eisen schließen. Über die Änderung des Absorptionsspektrums bei der Reaktion:

$$[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2OH' \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O \text{ vgl. S. B 592.}$$

Elektrisches Leitvermögen und Ionenbeweglichkeit. Aus dem elektrischen Leitvermögen, dessen Messungen bei den einzelnen Verbindungen mitgeteilt werden, hat Hölzl[1316, 1336, 1337]) die Äquivalentbeweglichkeit (λ_{An}) einer Anzahl von Pentacyanidionen sowie deren relativen scheinbaren Ionenradius ρ (ρ für $Fe(CN)_6''''$ = 100) abgeleitet; seine Zahlen sind in der Tabelle 35 zusammengestellt, die auch die entsprechenden Werte der Hexacyanide enthält.

Tab. 35. Äquivalente Beweglichkeit und (relativer) scheinbarer Ionenradius von Pentacyanidionen nach Hölzl[1316, 1336, 1337, 1359b]).

	$\lambda_{An}(5^0)$	$\lambda_{An}(25^0)$	ρ (5⁰)		$\lambda_{An}(5^0)$	$\lambda_{An}(25^0)$	ρ (5⁰)
$^1/_4[Fe(CN)_6]''''$	62,5	100,8	100	$^1/_3[Fe(CN)_6]'''$	61,7	98,9	101
$^1/_3[Fe(CN)_5CO]'''$	62,1	—	101	$^1/_3[Fe(CN)_5NO_2]'''$	51,6	—	122
$^1/_5[Fe(CN)_5SO_3]'''''$	51,0	—	123	$^1/_2[Fe(CN)_5NO]''$	41,4	69,5	151
$^1/_4[Fe(CN)_5AsO_2]''''$	47,4	—	134				
$^1/_3[Fe(CN)_5NH_3]'''$	45,8	—	136	$^1/_2[Fe(CN)_5NH_3]''$	41,1	—	152

Reduktions-Oxydationspotential von Pentacyaniden.

Davidson[1228]) hat bei 21⁰ die Reduktions-Oxydationspotentiale der Ammoniak-, Aquo- und Nitritopentacyanide bestimmt und mit dem entsprechenden

Wert der Hexacyanide verglichen. Da dieser von der K˙-Ionenkonzentration stark beeinflußt wird (s. A 321), so wurden auch die Pentacyanide in 1 n-KCl-Lösung untersucht. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Die Summe der Konzentrationen von Ferro- und Ferripentacyanid betrug stets 0,2 Millimol, während das Verhältnis Ferri : Ferro = 1 : 3, 1 : 1 und 3 : 1 gewählt wurde.

Tab. 36. Oxydations-Reduktionspotential von Pentacyaniden bei 21°
($\varepsilon_h = \varepsilon_c + 0{,}283$).

Vorgang	ε_h bei 1 : 3	ε_h bei 1 : 1	ε_h bei 3 : 1
1. $[Fe(CN)_6]''' + \ominus = [Fe(CN)_6]''''$	0,454	0,481	0,508
2. $[Fe(CN)_5NH_3]'' + \ominus = [Fe(CN)_5NH_3]'''$	0,346	0,375	0,402
3. $[Fe(CN)_5H_2O]'' + \ominus = [Fe(CN)_5H_2O]'''$	0,383	0,452	0,577
4. $[Fe(CN)_5NO_2]''' + \ominus = [Fe(CN)_5NO_2]''''$	0,490	0,517	0,548

Bemerkungen:

zu 1): das gefundene Potential stimmt mit dem von Butler und Davies[1065a]) erhaltenen Wert überein.

zu 2): das Potential der Ammoniakpentacyanide ändert sich mit der Zeit, vermutlich infolge Hydrolyse. Die Messungen sind daher in Gegenwart von NH_3 ausgeführt, dessen Konzentration ohne Einfluß auf das Potential ist, solange nicht Oxydation des Ammoniaks eintritt.

zu 3): bei den Aquopentacyaniden trat eine Komplikation infolge Doppelsalzbildung der Aquoferro- und Aquoferriverbindung ein; die tiefviolette Farbe der Ferriverbindung war nur bei dem Molverh. = $Fe^{III} : Fe^{II} = 3 : 1$ noch vorhanden, während sie beim Molverhältnis = 1 : 1 und 1 : 3 verschwunden war. Das Doppelsalz hat die Zusammensetzung $2\,Na_3[Fe(CN)_5H_2O] \cdot 3\,Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist bei dem Verhältnis freies $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$: freies $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]''' = 1 : 1$ $_0\varepsilon_h = 0{,}492$ V.

zu 4): die Messungen wurden in Gegenwart von $NaNO_2$ ausgeführt. Das Potential war praktisch unabhängig von der Konzentration des Nitrits.

Chemisches Verhalten. Die Pentacyanide sind im allgemeinen wesentlich weniger beständig als die Hexacyanide; ihre wechselseitigen Umwandlungen sind bereits oben (S. B 592) besprochen worden; Einzelheiten werden bei den verschiedenen Verbindungsreihen mitgeteilt. Bemerkenswert sind die *Ionenreaktionen* der Pentacyanide mit den Ionen Cu˙˙, Fe˙˙ und Fe˙˙˙, die auch für die Hexacyanide charakteristisch sind.

Tab. 37. Ionenreaktion der Pentacyanide mit Cu˙˙, Fe˙˙, Fe˙˙˙
(Es bedeuten: bl. = blau; br. = braun; gr. = grün; r. = rot; v. = violett; w. = weiß; ═ = kein Niederschlag.)

Prusso	Niederschlag mit Cu˙˙	Niederschlag mit Fe˙˙	Niederschlag mit Fe˙˙˙	Prussi	Niederschlag mit Cu˙˙	Niederschlag mit Fe˙˙	Niederschlag mit Fe˙˙˙
$[Fe(CN)_5H_2O]'''$	r.-br.	bl.-w.	dunkelbl.	$[Fe(CN)_5H_2O]''$	oliv	bl.-gr.	═
$[Fe(CN)_5NH_3]'''$	dunk.br.	—	gr.-bl.	$[Fe(CN)_5NH_3]''$	—	—	—
$[Fe(CN)_5CO]'''$	—	—	v.	—	—	—	—
$[Fe(CN)_5AsO_2]''''$	—	—	v.	—	—	—	—
$[Fe(CN)_5SO_3]'''''$	—	—	grellbl.	—	—	—	—
—	—	—	—	$[Fe(CN)_5NO]''$	blaßgr.	lachsfarb.	═
$[Fe(CN)_5NO_2]''''$	r.-br.	br.	bl.	$[Fe(CN)_5NO_2]'''$	graugr.	—	═

Es besteht also zwischen $K_4Fe(CN)_6$ und Prussoverbindungen sowie $K_3Fe(CN)_6$ und Prussiverbindungen eine gewisse Analogie: die ersten geben mit Fe˙˙˙ dunkelblaue bis violette Niederschläge, die letzten geben mit Fe˙˙, nicht aber mit Fe˙˙˙ Niederschläge.

Beim Erwärmen von Pentacyaniden mit $HO \cdot NH_3Cl$ und NaOH-Lösung tritt eine schöne blaustichige Rotfärbung auf[476]).

Die einzelnen Eisenpentacyanide.

Prussoverbindungen, Ferropentacyanide.

Aquoprussoverbindungen $M_3[Fe^{II}(CN)_5H_2O]$.

Das Natriumsalz ist von Hofmann[476]) zuerst als „Prussidnatrium" $Fe^{II}(CN)_5Na_3 \cdot 5\,H_2O$ beschrieben worden; erst später[533]) hat er die richtige Formulierung angegeben. Hölzl[1337]) faßt $Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$ als Hydroxoverbindung $Na_3H[Fe(CN)_5OH]$ auf, weil λ_∞ (nach Waldens Formel, S. B 490) sich mit der Verdünnung ändert, während es konstant bleibt, wenn man es aus der Leitfähigkeit einer alkalischen Lösung für $Na_4[Fe(CN)_5OH]$ in entsprechender Weise berechnet (Zahlen beim Natriumsalz); vgl. hierzu S. B 596.

Aquoprussoverbindungen werden gebildet durch Hydrolyse von Ferrohexacyanverbindungen bei Einwirkung von Licht, Wärme und verd. Säuren[1160, 1152, 1297]), ferner aus Nitritoprussonatrium, d. h. Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung, durch Reduktion mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Hypobromit oder Bleidioxyd, wobei NO zerstört wird[533, 1056b]).

Die Alkalisalze sind kristallisiert und gelb gefärbt; Absorptionsspektrum s. S. B 595; ihre Lösungen geben mit $Cu^{\cdot\cdot}$ rotbraunen, mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ blauen Niederschlag (Hofmann[476, 533])), mit Nitrosobenzol violette Färbung (Baudisch[1297])). Umwandlung in andere Pentacyanide s. Übersicht, S. B 593.

$Na_3[Fe(CN)_5H_2O] \cdot 7\,H_2O$.

Bildung und Darstellung wie bereits angegeben.

Es kristallisiert aus der braungelben Lösung in rötlich gelben doppelbrechenden, leichtlöslichen Prismen, welche 7 Mole Wasser enthalten (Hofmann[476, 533])). Von diesen entweichen[533]) [1337]) 6 im Vakuum über Schwefelsäure, eins erst bei 90⁰, während das im Komplex gebundene H_2O nur unter Zerstörung des Komplexes entfernt werden kann.

Äquivalentleitfähigkeit λ nach Hölzl[1337]) bei 5⁰ in $Ohm^{-1}\,cm^2$

V =	32	64	128	256	512	1024
λ =	45,6	52,4	59,9	69,7	75,6	81,6
λ_∞ =	62,3	66,0	70,9	78,7	82,5	86,9 (nach Walden, S. B 490 ber.)

Leitfähigkeit in Gegenwart von NaOH bei Hölzl[1337]).

$K_3[Fe(CN)_5H_2O]$. Ob die von Mahla[379]) aus Gasreinigungsmasse erhaltene und als $K_3[Fe(CN)_5] \cdot aq$ angesprochene Verbindung hierher gehört, ist wegen der Unterschiede in den Reaktionen zweifelhaft. Über die Bildung aus $[Fe(CN)_6]''''$ und $[Fe(CN)_6]'''$ vgl. den allgemeinen Teil, S. B 584).

Darstellung entweder durch Reduktion einer alkalischen Lösung von $K_2[Fe^{III}(CN)_5H_2O]$ z. B. mit Alkalisulfid oder aus $K_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ mit H_2NOH in alkalischer Lösung (Cambi[755]), Hofmann[533])). Hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Kristallblättchen.

$Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_5H_2O] \cdot aq$, blauer Niederschlag[1165]), durch KOH in das K-Salz überführbar.

Möglicherweise gehören hierher einige Verbindungen, die Hofmann[474, 476]) durch Behandeln von $[Fe^{III}(CN)_5NO]Na_2$ mit HCl in CH_3OH, C_2H_5OH oder C_3H_7OH erhielt, und die er schließlich als $Fe(CN)_5H_3 \cdot AcO \cdot NO \cdot aq.$ formulierte; sie werden durch Alkali zu Alkohol und Nitrosoprussisalz verseift.

$H_3[Fe(CN)_5H_2O] \cdot CH_3NO_2$; rote Kristallkörner, zersetzlich[474, 476]).

$H_3[Fe(CN)_5H_2O] \cdot C_2H_5NO_2 \cdot H_2O$; rote Blättchen, zersetzlich[474, 476]).

$H_3[Fe(CN)_5H_2O] \cdot C_3H_7NO_2 \cdot H_2O$; hellrote Kristalle, zersetzlich[474, 476]).

Ammoniakprussoverbindungen $Me^I_3[Fe(CN)_5NH_3]$

werden erhalten durch Einwirkung von konz. Ammoniak auf Nitrosoprussinatrium (Hofmann[461, 476]), Manchot[771]), Giral-Pereira[866a]) (in Methylalkohol)) bei 0° unter Stickstoffentwicklung, ferner nach S. B 593 durch Einwirkung von Ammoniak auf Aquoprussoverbindungen[476]) oder durch Reduktion von Nitrosoprussiverbindungen mit Na-Amalgam nach S. B 593 (Hofmann[461])).

Absorptionsspektrum der Lösungen s. S. B 595.

Die Verbindungen $[Fe^{II}(CN)_5NH_3]Me_3$ geben mit $Fe^{\cdots}$ einen grünlichblauen, mit $Cu^{\cdot\cdot}$ einen dunkelbraunen Niederschlag; sie absorbieren NO, CO und O_2 (s. S. B 601, 603)[816a]).

$Na_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 6H_2O$[461]) oder $3H_2O$[773]) oder $2{,}5H_2O$[1336]).

Die Darstellung erfolgt wie angegeben; bei Einwirkung von Ammoniak auf Nitrosoprussinatrium entsteht das Na-Salz nur dann rein, wenn nicht alles Nitrosoprussisalz umgesetzt wird, oder wenn Na-acetat zugefügt wird (Manchot[771])). Andernfalls bildet sich $Na_2(NH_4)[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, welche lufttrocken 6 Mole (Hofmann[461])), über $CaCl_2$ getrocknet 3 Mole H_2O enthalten (Manchot[771])).

Äquivalentleitfähigkeit λ bei 5° in Ohm^{-1} nach Hölzl[1336])).

V =	16	32	64	128	256	512	1024	∞
λ =	50,4	55,6	60,6	65,1	69,3	73,2	76,1	76,3

$Na_2NH_4[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2H_2O$. Darst. s. oben. (Manchot[771])).

$Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_5NH_3] \cdot aq$ entsteht aus dem entsprechenden Natriumsalz und $Fe^{\cdots}$, hellblau[1165]).

$Ag_3[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O$. Weiße Schuppen[461]).

Amminprussoverbindungen $Me^I_3[Fe^{II}(CN)_5(Amin)]$.

Hofmann[461]) hatte bei dem Versuch, aus $[Fe^{III}(CN)_5NO]Na_2$ durch Amine zu $[Fe^{II}(CN)_5NH_2R]$ zu gelangen, nur das Ammoniakderivat (s. oben) erhalten. Manchot[816a]) beobachtete, daß Nitrosoprussinatrium mit 33%igem Methylamin stürmisch, mit Dimethylamin etwas weniger schnell, mit Trimethylamin langsam reagiert. Heftig wirkt Äthylendiamin; aromatische Amine dagegen reagieren kaum; die Reaktionen der Verbindungen entsprechen denen der $[Fe(CN)_5NH_3]$-Salze.

$Na_3[Fe(CN)_5NH_2 \cdot CH_3]$, Darstellung, wie angegeben, in wäßriger methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Na-acetat bei 45—50°. Durch Fällung mit Alkohol werden gelbe Kristalle erhalten.

$[Fe(CN)_5(NH_2 \cdot \overline{CH_2)](CH_2}NH_3)Na_2$.

Darstellung erfolgt analog (Manchot[816a]). NH_2CH_2-CH_2NH_2 besetzt nur eine Koordinationsstelle.

$Na_3[Fe(CN)_5(C_5H_5N)] \cdot 1{,}5H_2O$ entsteht nicht unmittelbar aus Pyridin und $Fe^{III}(CN)_5NO]Na_2$, leicht aber aus dem Ammoniakprussosalz und Pyridin in wäßriger methylalkoholischer Lösung (Manchot[816a])).

Die Hydrazinverbindung $Na_3[Fe^{II}(CN)_5(NH_2 \cdot NH_2)]H_2O$ wird glatt aus Nitrosoprussinatrium (12 g) in alkalisch-wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung und Hydrazinhydrat (6 g) erhalten; leichtlösliche, zersetzliche gelbe Kristalle, deren Lösungen die allgemeinen Reaktionen zeigen (Biesalski, Hauser[786]).

Sulfitoprussoverbindungen $Me^I_5[Fe^{II}(CN)_5SO_3]$

bilden sich aus fast allen Pentacyanverbindungen durch alkalische Na_2SO_3-Lösung, s. Übersicht, S. B 593; zur Darstellung wird alkalische Na_2SO_3-Lösung mit Nitrosoprussinatrium in der Kälte vermischt und nach längerer Zeit mit Alkohol versetzt[474, 533, vgl. 1321].

$Na_5[Fe^{II}(CN)_5SO_3]$ wird durch essigsaure $NaNO_2$-Lösung in $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ zurückverwandelt, von sauren Oxydationsmitteln zu $Na_2[Fe^{III}(CN)_5H_2O]$ oxydiert, nicht aber von alkalischer H_2O_2-Lösung.

$Na_5[Fe(CN)_5SO_3] \cdot 9\,H_2O$ (lufttrocken; oder $2\,H_2O$, vakuumtrocken[474]); Hölzl fand in den Kristallen nur $4\,H_2O$[1336]. Hellgelbe Nadeln; in H_2O leicht, in wäßrigem Alkohol schwer löslich[474, 476, 533].

Hofmann hat die Verbindung als 9-Hydrat beschrieben, welche im Vakuum über H_2SO_4 7 Mole H_2O abgibt, während Hölzl aus der Analyse des krist. Salzes 4 Mole Kristallwasser berechnet hat. Absorptionsspektrum s. S. B 595.

Äquivalentleitfähigkeit λ bei 5° in $Ohm^{-1}\,cm^2$ nach Hölzl[1336])

V =	16	32	64	128	256	512	1024	2048
λ =	44,7	51,4	58,7	66,5	73,6	80,1	84,4	87,1

Aus dem Ansteigen der λ_∞-Werte (nach Waldens Formel) mit der Verdünnung schließt Hölzl auf steigende Hydrolyse; Beweglichkeit des $[Fe(CN)_5(SO_3)]$-Ions s. S. B 596.

$K_5[Fe(CN)_5SO_3] \cdot 3\,H_2O$ kristallisiert aus Wasser in gelben Prismen (Cambi[755]).

$Fe^{III}_5[Fe^{II}(CN)_5SO_3]_3$ wird aus dem Natriumsalz und $Fe^{\cdots}$ als grellblauer Niederschlag erhalten (Cambi, Clerici[1165]).

Nitritoprussoverbindungen $Me^I_4[Fe^{II}(CN)_5NO_2]$

(früher quaternäre Nitroprussidverbindungen)

bilden sich in alkalischer Lösung von Nitrosoprussisalzen[474, 533, 866a] nach

$$[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2\,OH' \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O.$$

Dies Gleichgewicht ist optisch von Cambi und Szegö[1264]) untersucht worden (s. S. B 592), vgl. auch Hölzl[1336]). In saurer Lösung findet Rückbildung von $[Fe^{III}(CN)_5NO]''$ statt[92, 533]. Die $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]''''$-Lösungen geben wenig lösliche Niederschläge mit $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ (gelb), $Cu^{\cdot\cdot}$ (braunrot), $Fe^{\cdot\cdot}$ (braun), $Fe^{\cdots}$ (blau), $Ag^{\cdot}$ (weiß), $Co^{\cdot\cdot}$ (grün), $Ni^{\cdot\cdot}$ (gelbgrün)[92, 382].

Nitritoprussonatrium, früher „quaternäres Nitroprussidnatrium",

$Na_4[Fe^{II}(CN)_5NO] \cdot 10\,H_2O$ (Hofmann[474, 533]); **$9\,H_2O$**[1336]). Bildet sich durch Reduktion von $[Fe^{III}(CN)_5NO_2]Na_3$ mit gelbem Ammoniumsulfid und aus $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]Na_3$ und $NaNO_2$; es wird dargestellt durch Fällen der rotgelben alkalischen Lösung von Nitrosoprussinatrium mit Alkohol[474, 382]. Gelbe monokline Tafeln mit Pleochroismus: gelb-blutrot; unzersetzt bei 110° zu entwässern. Leicht löslich in Wasser[461, 474, 476, 533]. Die wäßrige intensiv rotgelbe Lösung zeigt folgendes Äquivalentleitvermögen λ bei 5°

λ bei 5° in Ohm^{-1} cm^2 nach Hölzl[1336])

V =	16	32	64	128	256	512	1024
λ =	64,4	72,8	83,2	89,6	92,6	91,6	87,6

Beweglichkeit des Anions s. S. B 596.

Das 1-Hydrat entsteht bei Einwirkung von NaOH auf Nitrosoprussinatrium in Methylalkohol (Giral-Pereira[866a])).

$K_4[Fe(CN)_5NO_2] \cdot 5\,H_2O$ erhält man durch Fällen einer stark kaliumhydroxyd-alkalischen Lösung von Nitrosoprussinatrium (s. oben) mit Alkohol. Gelbes Kristallpulver (Playfair[91,92]), Hofmann[533])).

$Ag_4[Fe(CN)_5NO_2] \cdot 2\,H_2O$ ist aus dem Na-Salz und Silbernitrat in Gegenwart von NH_4NO_3 als gelber, wenig löslicher Niederschlag erhalten worden[474]).

Nitrosoprussoverbindungen $Me_3^I[Fe^{II}(CN)_5NO]$.

Über diese Verbindungen sind die Angaben unsicher und widerspruchsvoll. Hofmann[476]) vermutete, daß beim Einleiten von NO in eine wäßrige Lösung von „Prussidnatrium" (Aquoprussonatrium) primär Nitrosoprussonatrium entsteht, welches bei weiterem Einleiten zu Nitrosoprussinatrium oxydiert wird. Die Prussoverbindung unterschied sich von der Prussiverbindung dadurch, daß sie in neutraler Lösung dunkelgelb, in saurer Lösung violett war. Manchot[771]) stellte fest, daß eine verdünnte schwach essigsaure Lösung von $Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3]$ unter Braunfärbung 1 Mol NO absorbiert, das durch Gase nicht wieder austreibbar ist. Die Lösung fällt $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ blau, $Cu^{\cdot\cdot}$ purpurviolett und $Pb^{\cdot\cdot}$ weiß, gibt die Sulfidreaktion wie $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$, welches auch beim Eindampfen abgeschieden wird.

Ungarelli[1050b]) beschrieb eine in gelben Nadeln krist. Substanz, welche durch Einwirkung von $Na_2N_2O_2$ auf $Na_3[Fe^{II}(CN)_5H_2O]$-Lösung und Fällen mit Methylalkohol erhalten worden war und der Formel $Na_4[Fe^{II}(CN)_5NO] \cdot 9\,H_2O$ entsprechen sollte. In dieser Verbindung, welche die Reaktionen der Prussosalze aber nicht die Sulfidreaktion gab, sollte der NO-Rest nicht neutral sondern negativ einwertig sein. Cambi[1122a]) konnte jedoch nachweisen, daß diese „Nitrosoprusso"-verbindung ein Zersetzungsprodukt der Aquoprussoverbindung ist, und daß $Na_2N_2O_2$ überhaupt nicht von $Na_3[Fe^{III}(CN)_5H_2O]$ addiert wird. Nach Cambis Untersuchungen können nur die Verbindungen, welche die Gruppe -NO enthalten, Nitrosoprussoverbindungen bilden, nicht aber das N_2O_2'', das Anion der untersalpetrigen Säure.

Unwahrscheinlich ist auch der Befund von Giral[1027]), welcher unter Kühlung auf alkalische Nitrosoprussinatriumlösung festes $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ einwirken ließ, und aus der resultierenden roten Lösung durch Alkohol einen zersetzlichen karminroten Körper der Zusammensetzung $Na_4[Fe(CN)_5NO]$ erhielt.

Während somit bis jetzt der einfache Nitrosoprussokomplex allenfalls in Lösung bekannt ist, wird eine große Zahl von Nitrosoprussoverbindungen beschrieben, welche im Prussokomplex an 6. Stelle organische Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen enthalten. Als Träger der Farbe wichtiger Farbreaktionen des Nitrosoprussinatriums werden diese Substanzen im Zusammenhang S. B 614 behandelt.

Arsenitoprussoverbindungen $Me_4^I[Fe(CN)_5AsO_2]$.

Entstehen durch Einwirkung von Natriumarsenit in alkalischer Lösung auf Nitrosoprussinatrium[476]). Die AsO_2-Gruppe kann bei Einwirkung von Na_2SO_3 und Natriumcyanid durch die SO_3''- oder CN'-Gruppe ersetzt werden (Übersicht, S. B 593).

$Na_4[Fe^{II}(CN)_5AsO_2] \cdot 10\,H_2O$[476]) oder $4\,H_2O$[1336]). Rötlichgelbe, doppeltbrechende, lösliche Nadeln. Absorptionsspektrum der Lösung s. S. B 595.

Äquivalentleitfähigkeit λ bei 5⁰ in Ohm^{-1} nach Hölzl[1336])

V =	16	32	64	128	256	512	1024	2048
λ =	48,5	53,2	57,9	62,2	66,4	68,6	69,9	70,5

λ_∞ aus den Werten λ_{32} bis λ_{512} nach Waldens Formel (s. S. B 490) berechnet von Hölzl[1336]) = 77,9 Ohm^{-1} (Mittelwert). Hieraus ist die Beweglichkeit des Anions (s. S. B 596) berechnet worden.

Die Lösung wird durch $Fe^{\cdots}$ violett, durch $HONH_3Cl$ + NaOH stark blaurot gefärbt.

$K_4[Fe^{II}(CN)_5AsO_2] \cdot 5H_2O$. Darstellung analog der des Na-Salzes. Gelbe doppeltbrechende Nadeln[476]).

Carbonylprussoverbindungen $Me_3^I[Fe^{II}(CN)_5CO]$.

Übersicht.

Das wichtigste Salz dieser Gruppe, das K-Salz, wurde von J. A. Muller[361]) in den Mutterlaugen der Ferrocyankaliumdarstellung nach Ortlieb und Muller (s. [329])) nachgewiesen. Diese Mutterlaugen ergaben bei der Fällung mit $Fe^{\cdots}$ zuerst einen blauen, dann einen violetten Niederschlag, aus dem $K_3[Fe^{II}(CN)_5CO]$ gewonnen werden konnte. Ganz entsprechende Beobachtungen hat Mahla[379]) an Auszügen gebrauchter Gasreinigungsmasse gemacht, doch stimmen seine Analysen wohl auf ein Pentacyanid, nicht aber auf Carbonylpentacyanid (s. S. B 598). Stoecker[612]) bestätigte Mullers Befund an den Endlaugen der $K_4[Fe(CN)_6]$-Gewinnung aus Gasreinigungsmasse. Nach Colman[703]) (vgl. [988])) enthält jedes $K_4[Fe(CN)_6]$ aus Gasreinigungsmasse einige Prozent der Carbonylverbindung.

Darstellung. 1. Aus *Gasreinigungsmasse:* Bei der Gewinnung von $K_4[Fe(CN)_6]$ aus gewissen Gasreinigungsmassen fallen Mutterlaugen ab, die mit $Fe^{\cdots}$ einen violetten Niederschlag liefern (s. oben); dieser wird mit K_2CO_3 zerlegt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit $Pb^{\cdot\cdot}$ versetzt, wodurch $Pb_2[Fe(CN)_6]$ gefällt wird. Aus dem Filtrat entfernt man Pb und fällt dann mit $Cu^{\cdot\cdot}$ ein Kupfersalz, welches mit H_2S zerlegt wird. Aus der Lösung wird durch Verdunsten die freie Säure oder nach Neutralisation eines der Salze gewonnen (Muller[361, 377])). Ähnliche Arbeitsweisen sind beschrieben von Lecocq[758]), J. F. Smith[585]), Stöcker[612]), die auch Angaben über die vermutliche Entstehung von $K_3[Fe(CN)_5CO]$ in den Gasreinigungsmassen machen.

2. Aus *Kaliumferrocyanid.* Eine Lösung des Salzes wird mit CO im Überschuß im geschlossenen Rohr 48 St. bei 130⁰ erhitzt: $K_4Fe(CN)_6 + CO + 2H_2O = K_3[Fe(CN)_5CO] + HCOOK + NH_3$.

Bei 20—100⁰ vollzieht sich die Reaktion nur langsam und unvollkommen; trockenes Salz reagiert nicht (Muller[505, 518])). — Nach Woringer[803]) (zitiert bei E. Müller[896])) und Hölzl[1336]) läßt sich die Reaktion auch so ausführen, daß man das Salz mit viel überschüssiger H_2SO_4 auf 180⁰ bis zur kräftigen Gasentwicklung (CO) erhitzt, die Lösung nach Abkühlen in Wasser gießt, mit $Fe^{\cdots}$ fällt und wie oben angegeben weiterverarbeitet (vgl. auch die Bildung von $Fe(Fe(CN)_5CO)$ aus $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ + konz. H_2SO_4[866b])).

3. Aus $K_3Fe(CN)_6$ in Lösung entsteht durch CO ähnlich wie bei 2. die Carbonylverbindung nach $6K_3Fe(CN)_6 + 7CO + 15H_2O = 6K_3[Fe(CN)_5CO] + 2HCO_2 \cdot NH_4$ (Formiat) $+ NH_4HCO_3 + CO_2$, doch wird daneben noch $K_4Fe(CN)_6$ und $KFe[Fe(CN)_6]$ gebildet. Die Reaktion verläuft unmittelbar und nicht über $K_4Fe(CN)_6$; trockenes $K_3Fe(CN)_6$ reagiert nicht mit CO (Muller[587])).

4. $K_3[Fe(CN)_5NH_3]$ wird in verdünnter (am besten schwach essigsaurer) Lösung durch Einwirkung von CO unter Abgabe von NH_3 in $K_3[Fe(CN)_5CO]$ übergeführt (Manchot, Merry[771]), Hieber[1340])).

Eigenschaften: Die Carbonylprussoverbindungen zeigen mit den Ferrocyaniden in Farbe, Wassergehalt und Löslichkeitsverhältnissen beträchtliche Ähnlichkeit (Ausnahme: Bleisalz und einige Schwermetallniederschläge); dies geht schon daraus hervor, daß $K_4[Fe(CN)_6]$ von $K_3[Fe(CN)_5CO]$ begleitet wird.

Ein auffälliger Unterschied gegen $K_4[Fe(CN)_6]$ zeigt sich nach Muller[598]) in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel: $K_2S_2O_8$ und HNO_3 (1,33) sowie Ozon wirken nicht ein; $KMnO_4$ oxydiert erst in saurer Lösung, Ozon reagiert auch in saurer Lösung nur schwach, während $[Fe(CN)_6]''''$ von diesen Reagenzien zu $[Fe(CN)_6]'''$ oxydiert wird. Über die Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk s. Carbonylprussiverbindungen (S. B 618). Mit Ketonreagenzien (H_2NOH, N_2H_4 usw. außer Semicarbazid) tritt keine Reaktion ein (Muller[626])).

Thermochemische Daten:

Die bei der Bildung, Verbrennung und Lösung auftretenden Energiebeträge sind bei Carbonylprussoverbindungen eingehend von J. A. Muller[524, 542a, 664, 855]) untersucht worden.

Die *molare Verbrennungswärme*[664]) von $H_3[Fe(CN)_5CO]\cdot H_2O$ ist bei konst. Vol. = 809,8 kcal.; bei konst. Druck = 808,9 kcal. Für das wasserfreie K-Salz fand Lecocq[758]) die Verbrennungswärme 822 kcal.

Für *die Neutralisationswärme*[524, 542a]) von $H_3[Fe(CN)_5CO]$ mit verschiedenen Basen wurde gefunden:

bei $NaOH_{aq}$	$3\times 13{,}9$ kcal	bei $\frac{1}{2}Sr(OH)_{2aq}$	$3\times 14{,}5$ kcal
„ KOH_{aq}	$3\times 14{,}0$ kcal	„ $\frac{1}{2}Ba(OH)_{2aq}$	$3\times 14{,}1$ kcal

Die Wärmetönung entspricht also dem normalen Wert für starke Säuren.

Aus diesen Angaben berechnen sich[664, 855]) die *Bildungswärmen* der wasserfreien Salze aus den Elementen:

$$3Me + Fe + 6C + {}^1/_2O_2 + {}^5/_2N_2 = Me_3[Fe(CN)_5CO] + x\,kcal.$$

	x kcal		x kcal
$H_3[Fe(CN)_5CO]$	— 53,7	$\frac{1}{2}Sr_3[Fe(CN)_5CO]_2$	+ 126
$Na_3[Fe(CN)_5CO]$	+ 123,5	$\frac{1}{2}Ba_3[Fe(CN)_5CO]_2$	+ 126
$K_3[Fe(CN)_5CO]$	+ 140,8		

(Wert für freie Säure unsicher, weil Hydratationswärme geschätzt.)

Für die *Lösungs- und Hydratationswärmen* liegen folgende Angaben von Muller[855]) vor, bei denen die eingeklammerten Zahlen der Spalten 2 und 3 Temperatur und Zahl der Liter Lösungswasser bedeuten:

	Lösungswärme (in kcal) des		Hydratationswärme in kcal	
	Anhydrides	Hydrates	m. Eis bei 0°	m.Wass. b. ~16°
$H_3[Fe(CN)_5CO]H_2O$	—	+5,2 (18,8°; 61)	—	—
$Na_3[Fe(CN)_5CO](7\,H_2O)$	+ 4,8 (13,1°; 71)	—7,5 (15,9°; 103)	1,30	12,3
$K_3[Fe(CN)_5CO](3{,}5\,H_2O)$	— 5,2 (16,5°; 41)	—10,9 (18°; 44)	0,13	5,7
$^1/_2\{Ba_3[Fe(CN)_5CO]_2(11\,H_2O)\}$	+ 8,5 (15,3°; 97)	—3,5 (17,5°; 111)	3,17	11,9
$^1/_2\{Sr_3[Fe(CN)_5CO]_2(4\,H_2O)\}$	+ 20 (13,1°; 52)	+ 16,2 (13,3°; 57)	0,65	3,8

Die einzelnen Carbonylprussoverbindungen.

$H_3[Fe(CN)_5CO]\cdot H_2O$. Carbonylprussowasserstoff wird erhalten durch Einleiten von H_2S in wässerige Cu^{II}-Salzsuspension. Aus der Lösung kristallisiert die Säure beim Eindunsten über KOH unter Lichtausschluß in farblosen bis schwachgelben Blättchen, welche in H_2O und Alkohol löslich, in Äther unlöslich sind[377, 542a]. Die bei 15,8° gesättigte Lösung enthält 39,7% der hydrat. Säure (Muller[542a]). Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Sie zersetzt sich leicht; beim Kochen entsteht ein blauvioletter Niederschlag und Blausäure. Thermische Daten s. S. B 603.

$Na_3[Fe(CN)_5CO]\cdot 6\,H_2O$[377] ($7\,H_2O$[855]) oder $4\,H_2O$[1336]). Carbonylprussonatrium analog wie das Kaliumsalz nach I.[377]) oder nach dem Verfahren von Woringer (Nr. 2) (Hölzl[1336])) zu erhalten und über das Blei- und Eisensalz zu reinigen. Das aus der gelben wäßrigen Lösung durch Alkohol ausgeschiedene Salz ($6\,H_2O$) bildet hellgelbe, monokline Nadeln, die alles H_2O bei 110° abgeben[361, 377]. Nach Hölzl[1336]) enthält das krist. Salz nur $4\,H_2O$. Später hat Muller[855]) $7\,H_2O$ angegeben, von denen $5\,H_2O$ bei 18° an trockener Luft entweichen.

Äquivalentleitfähigkeit λ bei 5° in $Ohm^{-1}\,cm^2$ nach Hölzl[1336])

V =	32	64	128	256	512	1024	∞
λ =	68,1	73,1	77,9	81,7	84,8	87,5	92,6

(λ_∞ berechnet nach der Waldenschen Formel, s. S. B 490.)

Verhalten gegen Ketonreagentien s. S. B 603.

$K_3[Fe(CN)_5CO]\cdot 3,5\,H_2O$, Carbonylprussokalium.

Bildung und Vorkommen (s. oben).

Darstellung ist bereits S. B 602 beschrieben.

Kristallform: Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz mit $3,5\,H_2O$ in dünnen Schuppen oder rektangulären Tafeln[361]), welche bei 120° anhydrisch werden. *Dichte* des wasserfreien Salzes $d^{25°}/_{4°} = 1,868$ (Hieber[1340])).

Über *Magnetismus* s. S. B 594. *Thermische Daten* s. S. B 603.

Löslichkeit: 100 Teile Wasser lösen bei 18° 148 Teile des Hydrates[361]). Es ist löslich in wäßrigem verdünntem Alkohol; hierauf beruht eine Trennung von dem in dieser Mischung unlöslichen $K_4[Fe(CN)_6]$.

Verhalten im Licht: Die wäßrige Lösung spaltet im Licht CO ab[527, 771]).

Thermischer Zerfall: Beim Erhitzen auf 300—400° erfolgt Abspaltung von CO, Bildung von $K_4Fe(CN)_6$ und Ferrocyanid (Muller[361])). Andere chem. Reaktionen S. B 597.

$Cu_3[Fe(CN)_5CO]_2\cdot aq$, Carbonylprussokupfer(2) wird aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und $[Fe(CN)_5CO]'''$ als gelbgrüner gelatinöser Niederschlag erhalten (Muller[361, 377, 505])), welcher sich bei 110° braunschwarz färbt; unlöslich in verdünnten Säuren; wird zur Darstellung der Säure benutzt, s. oben.

$Ag_3[Fe(CN)_5CO]\cdot aq$, Carbonylprussosilber erhielt Muller[361]) aus $[Fe(CN)_5CO]'''$ und $Ag^{\cdot}$ im Überschuß in essigsaurer Lösung als weißen käsigen Niederschlag, welcher sich auch im Dunkeln rasch schwärzt.

$Sr_3[Fe(CN)_5CO]_2\,4H_2O$, Carbonylprussostrontium, dargestellt aus der Säure und $Sr(OH)_2$; hellgelbes hygroskopisches Pulver, das bei 200° anhydrisch wird (Muller[855])). Neutralisations-, Bildungs-, Hydratations-, Lösungswärme s. S. B 603.

$Ba_3[Fe(CN)_5CO]_2\cdot 11H_2O$, Carbonylprussobarium, analog wie das Strontiumsalz erhalten (Muller[855])); verliert bei 19° im Vakuum $10\,H_2O$, den Rest erst bei 130°. *Thermische Daten* s. S. B 603.

Carbonylprussocadmium ist als weiße Fällung beschrieben (Muller[361]).

$Pb_3[Fe(CN)_5CO]_2$, Carbonylprussoblei, ist im Gegensatz zum Bleiferrocyanid in Wasser löslich. Beide Komplexe können auf Grund dieser Tatsache getrennt werden[377]).

Carbonylprussomolybdän, zeisiggelbe Fällung (Muller[361]).

$(UO_2)_3[Fe(CN)_5CO]_2 \cdot 5H_2O$, Carbonylprussouranyl aus $[Fe(CN)_5CO]'''$-Lösung durch Uranylnitrat als orangegelber gelatinöser Niederschlag erhalten. Nach dem Trocknen bei 70° ist er körnig und rubinrot (Muller[361, 377])).

$Co_3[Fe(CN)_5CO]_2 \cdot 3H_2O$, Carbonylprussokobalt, lilafarbiger Niederschlag, welcher im Vakuum Wasser verliert und dabei tiefblau wird. Auch wäßrige Lösungen sind kalt lila und werden beim Kochen blau (Müller[361, 377])).

Carbonylprussoeisen(2), weiße Fällung (Muller[361]).

$Fe^{III}[Fe(CN)_5CO]aq$, Carbonylprussoeisen(3). Über Herstellung aus der Gasreinigungsmasse s. S. B 602; aus $Fe^{\cdots}$ und $[Fe(CN)_5CO]'''$, bei Einwirkung konz. H_2SO_4 auf $[Fe(CN)_5NO]Na_2$[866b]). Blauvioletter Niederschlag oder indigoähnliche Masse, welche im Vakuum getrocknet, noch 12—13% H_2O enthält[377]). In Oxalsäure mit violetter Farbe löslich[377]), in Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure nicht löslich, wohl aber farblos in deren Neutralsalzlösungen[377]).

$CaK[Fe(CN)_5CO] \cdot 5H_2O$ wurde von Lecocq[758]) in strohgelben Blättchen aus Laugen der Gasreinigungsmasse erhalten; es fällt zusammen mit $CaK_2[Fe(CN)_6]$ bei dem üblichen Arbeitsverfahren aus und kann aus dem Niederschlag auf Grund seiner stärkeren Löslichkeit in Wasser ausgelaugt werden.

Anhang: **Weitere Prussoverbindungen.**

$Na_4[Fe(CN)_5\text{-}N(OH)\text{-}C(OH)\text{-}N(:O)\text{-}(CN)_5Fe]Na_4 \cdot 19H_2O$. Bei der Behandlung von $[Fe^{III}(CN)_5NO]Na_2$ mit NaOH und Formaldehyd erhielt Brunner[1321]) eine rotgelbe kristallische Substanz, deren Bildung und Eigenschaften weitgehend aber nicht völlig mit $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]Na_4$ übereinstimmen. Brunner formuliert sie wie oben angegeben. Durch HCl liefert sie $[Fe^{III}(CN)_5NO]Na_2$ und das folgende dem $Na_4[Fe(CN)_6]$ isomere Salz.

$Na_4[Fe(CN)_5(NC)]9H_2O$, Isonitrilprussonatrium[1321]). Nach seiner Bildung wäre es als Isonitrilprussonatrium aufzufassen. Es unterscheidet sich qualitativ von $Na_4(Fe(CN)_6)$ dadurch, daß es mit einem Gemisch von $CaCl_2$ und KCl keinen Niederschlag von $CaK_2[Fe(CN)_6]$ gibt. Brunner[1321]) beschreibt eine weitere ähnliche Verbindung.

$Na_4[Fe(CN)_5(CNS)]$, Rhodanatoprussonatrium (?). Reduziert man in sodaalkalischer Lösung Nitrosoprussinatrium mit $H_2NOH \cdot HCl$, dann erhält man auf Zusatz von NaSCN gelbe Kristalle, welche aus einem Gemisch von $Na_4[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_5(NC)]$ und wahrscheinlich $Na_4[Fe(CN)_5(CNS)]$ bestehen, Brunner[1321]).

Diese Angaben bedürfen sämtlich der Nachprüfung.

Prussiverbindungen, Ferripentacyanide.

Aquoprussiverbindungen $Me^I_2[Fe^{III}(CN)_5H_2O]$.

Darstellung: Diese Verbindungsreihe wird gebildet 1. durch Hydrolyse von $K_3[Fe(CN)_6]$ bei Einwirkung von Wärme, Licht oder Säuren (Jimori[1160]), Baudisch[1297])); 2. bei Oxydation der Hexaeisencyanide mit Jod (Städeler[201])) oder Chlor (Chlorat und Säure) (Bong[246]), Skraup[244, 258])); 3. durch Oxydation der Aquoprussoverbindungen[533]). Der letzte Weg wird zur Darstellung benutzt unter Verwendung von Bromwasser, HNO_2 oder essigsaurem Permanganat als Oxydationsmittel[533]).

Die nach Städeler, Skraup und Bong hergestellten Stoffe wurden von diesen Autoren als Superferricyanide $K_2[Fe^{IV}(CN)_6]$ angesehen. Erst Cambi[755]) hat den Nachweis geführt, daß bei den fraglichen Reaktionen Aquoprussiverbindungen entstehen (vgl. S. B 584).

Eigenschaften: Aquoprussiverbindungen sind durch tiefe Färbung (violett) ausgezeichnet; Absorptionsspektrum s. S. B 595; sie sind außerdem durch Löslichkeit in CH_3OH von den Aquoprussoverbindungen unterschieden; Fällungen mit Metallsalzen s. unten. Aquoprussiverbindungen sind in der Kälte gegen Säuren kurze Zeit beständig; Alkalien, insbesondere $(NH_4)_2S$ reduzieren zu Aquoprussoverbindungen. Alkalische H_2NOH-Lösung gibt wie bei allen Pentacyaniden intensive Rotfärbung. Reduzierend wirkt auch KJ-Lösung; konz. NH_3 führt in $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ über.

Hölzl[1336, 1337]) faßt diese Verbindungsreihe als Hydroxosalze $R_3[Fe^{III}(CN)_5OH]$ auf, weil λ_∞ (nach Walden, S. B 490 berechnet), in den reinen Lösungen stark veränderlich ist, während es in Gegenwart von NaOH konstant wird (Zahlen beim Natriumsalz).

$Na_2[Fe(CN)_5H_2O)\cdot H_2O$[533, 1336]), Darstellung s. oben. Dunkelblau violettes Pulver, leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, unlöslich in Äther.

Äquivalentleitfähigkeit bei 5°[1337]) und bei 25°[1336]) in $Ohm^{-1}\,cm^2$ nach Hölzl

V	32	64	128	256	512	1024	2048
λ_{5^0}	45,5	50,3	53,1	59,3	68,3	75,3	86,0
λ_{25^0}	45,5	51,0	57,4	64,9	72,8	80,8	—

Leitvermögen bei Zusatz von NaOH s. Hölzl[1337]).

$K_2[Fe(CN)_5H_2O]$, Aquoprussikalium, Darstellung s. oben Nr. 2[201, 244, 246, 258, 755]). Es wird aus der intensiv violetten Lösung durch Alkohol gefällt[258]) und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Schwarzviolette, sehr zerfließliche Masse, in Alkohol unlöslich. Die wäßrige Lösung zersetzt sich in Eisen (3)-hydroxyd und Kaliumferricyanid[258]). Über die Einwirkung von KOH, HCl und HNO_3 (oder KNO_2) s. Skraup[258]).

$Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_5H_2O]$, Aquoprussieisen (2), von Skraup[258]) als bläulichgrüner Niederschlag beschrieben, von Cambi[1165]) analysiert; zerfällt beim Erhitzen in $Fe(OH)_3$ und Aquoprussoverbindung.

Qualitative Angaben über die übrigen Aquoprussiverbindungen liegen, sofern man diese den Superferricyaniden gleichsetzt, vor von Skraup[258]): $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ geben keine Fällung mit Aquoprussikaliumlösung; $Ag^{\cdot}$ fällt grünlich, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ olivgrün, $Zn^{\cdot\cdot}$ graublau, $Co^{\cdot\cdot}$ rotbraun.

Ammoniakprussiverbindungen $Me_2^I[Fe(CN)_5NH_3]$

entstehen aus den entsprechenden Prussoverbindungen durch Oxydation mit HNO_2 in essigsaurer Lösung[533]). (Übersicht S. B 593.)

$Na_2[Fe(CN)_5NH_3]\ 2\,H_2O$, dargestellt nach obiger Methode[461, 533, 1336]). Dunkelgelbes Pulver, in Wasser leicht mit bräunlichroter Farbe löslich; Absorptionsspektrum s. S. B 595. Unlöslich in Alkohol und Äther. Das häufig beigemengte Aquosalz kann durch schwach wäßrigen Methylalkohol abgetrennt werden.

Äquivalentleitfähigkeit λ bei 5° in Ohm^{-1} nach Hölzl[1336])

V	16	32	64	128	256	512	1024	∞
λ_{5^0}	54,4	57,8	60,8	63,6	66,0	67,7	69,2	71,6

λ_∞ berechnet nach Walden, s. S. B 490.

$Fe^{III}[Fe(CN)_5NH_3]$ zerfällt durch NaOH in Ammoniakprussonatrium und Eisen-3-hydroxyd[1165]).

Nitrosoprussiverbindungen $Me^{I}_2[Fe(CN)_5NO]$ (Nitroprussidverbindungen).

Die „Nitroprusside“ sind die am längsten bekannten Vertreter der Eisenpentacyanide und zugleich die wichtigsten; vgl. S. B 590.

Bildungsweisen und Darstellung.

1. Aus HNO_3 (∼30%) und $K_4[Fe(CN)_6]$ oder $K_3[Fe(CN)_6]$ entstehen Nitrosoprussiverbindungen (Playfair[91, 92]); weitere Zitate beim Na-Salz). Die Reaktion ist turbulent, wie schon aus der Gasentwicklung (NO, NO_2, HCN usw.) zu ersehen ist; wahrscheinlich sind die bei der Oxydation des Cyanidkomplexes entstehenden Zerfallsprodukte (HNO_2, NO, NO_2) wirksam, denn Bunge[176]) konnte auch aus $K_3[Fe(CN)_6]$ und NO_2 Nitroprussid erhalten.

2. Vielfach ist die Bildung von Nitroprussid bei der Einwirkung von HNO_2 oder NO_2' auf Ferrocyanide festgestellt worden; Städeler[201]) erhielt es durch Kochen von KNO_2 mit dem aus $Fe^{\cdot\cdot} + CN'$ erzeugten Niederschlag, sowie mit einer im Licht gealterten $Na_4Fe(CN)_6$-Lösung (die $[Fe(CN)_5H_2O]'''$ enthält); Weith[190]) ließ $FeCl_3 + KNO_2$ in schwachsaurer Lösung auf $[Fe(CN)_6]''''$ einwirken. Prud'homme[410, 411]) kochte KNO_2 mit $K_3[Fe(CN)_6)$ und $KHSO_3$ oder $K_4[Fe(CN)_6]$ mit KNO_2 und $Na_2S_2O_3$.

Sehr eingehend ist die Reaktion mit Nitrit in neutraler oder saurer Lösung von Schwarzkopf[757]) untersucht worden. In neutraler Lösung findet nach ihm die Reaktion

$$[Fe(CN)_6]'''' + NO_2' \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + CN'$$

statt, der sich

$$[F^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O \rightarrow [Fe^{III}(CN)_5NO] + 2\,OH' \text{ und } H^{\cdot} + CN' = HCN$$

anschließen. Diese Vorgänge führen aber zu einem Gleichgewicht. Wenn man für dauernde Entfernung der CN'- und OH'-Ionen sorgt (indem man HCN durch einen Gasstrom oder $Hg^{\cdot\cdot}$, OH' durch Säurezusatz, auch CO_2 entfernt), gelingt es, sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 100° $[Fe(CN)_6]''''$ quantitativ durch NO_2' in $[Fe^{III}(CN)_5NO]''$ überzuführen (vgl. Ca-Salz). In saurer Lösung werden die Vorgänge verwickelter; zwar erfolgt die Umwandlung von $[Fe(CN)_6]''''$ in $[Fe(CN)_5NO]''$ — da die OH'-Ionen von der Säure aufgenommen werden — ohne weiteres und sogar schneller als in neutraler Lösung, aber gleichzeitig wird auch durch HNO_2 $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe(CN)_6'''$ oxydiert: $[Fe(CN)_6]'''' + HNO_2 + H^{\cdot} \rightarrow [Fe(CN)_6]''' + H_2O + NO$. Daß auch $[Fe(CN)_6]'''$ durch HNO_2 in $[Fe^{III}(CN)_5NO]''$ überführbar ist, ist nach älteren Angaben sicher, obwohl die Formulierung dieser Reaktion auf Schwierigkeiten stößt. Schwarzkopf zieht deswegen die von ihm experimentell noch besonders bestätigte Tatsache heran, daß $[Fe(CN)_6]'''$ auch durch HNO_2 zu $[Fe(CN)_6]''''$ reduzierbar ist, $(2[Fe(CN)_6]''' + NO_2' + OH' = 2[Fe(CN)_6]'''' + HNO_3)$ und nimmt an, daß bei Einwirkung von HNO_2 auf $[Fe(CN)_6]'''$ zuerst Reduktion zu $[Fe(CN)_6]''''$ eintritt, welches dann im Sinne obiger Gleichungen in $[Fe(CN)_5NO]''$ verwandelt wird. — Ob bei der Bildung des $[Fe(CN)_5NO]$-Komplexes aus $[Fe(CN)_6]'''' + NO_2'$ ein unmittelbarer Austausch von CN' gegen NO_2' oder Addition von NO_2' an $(Fe(CN)_5)'''$-Ionen anzunehmen ist, kann ebensowenig beantwortet werden, wie die Frage nach dem Mechanismus der Umwandlung von $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]$ in $[Fe^{III}(CN)_5NO]$, die zwar formal angebbar, aber wenig einleuchtend ist. Über die Abhängigkeit der Reaktion zwischen $Fe(CN)_6'''' + NO_2'$ vom Licht und Sauerstoff s. Baudisch[1296]).

3. Pentacyanidionen, deren 6. Koordinationsstelle mit einem anderen Rest als NO besetzt ist, sind mehrfach in $[Fe(CN)_5NO]''$ übergeführt worden.

Die Reaktion $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O \underset{\text{alkalisch}}{\overset{\text{sauer}}{\rightleftarrows}} [Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2\,OH'$ ist nach Hofmann[533]) streng umkehrbar (s. oben); auch die Reaktion $[Fe^{III}(CN)_5NO_2]''' \rightarrow [Fe^{III}(CN)_5NO]''$ erfolgt in saurer Lösung (bei Zusatz von Alkohol als Reduktionsmittel).

$[Fe(CN)_5SO_3]'''''$ ist gegen alkalische NO_2'-Lösung beständig, geht aber durch saure NO_2'-Lösung in $[Fe(CN)_5NO]''$ über (Hofmann[533])). Dagegen gibt $[Fe(CN)_5NH_3)]'''$ mit essigsaurer NO_2'-Lösung kein Nitrosoprussisalz, wohl aber mit Hypobromit, während alkalische Nitritlösung Nitritoprussosalz liefert, das dann natürlich durch Säure in Nitrosoprussisalz übergeht[533]). Auch $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]'''$ wird durch neutrale $NaNO_2$-Lösung in $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]''''$ übergeführt, während essigsaure NO_2'-Lösung $[Fe^{III}(CN)_5H_2O]''$ liefert[533]). (Weith[190]) erhielt aus im Lichte gealterter $K_4Fe(CN)_6$-Lösung — die also $[Fe^{II}(CN)_5H_2O]'''$ enthält — durch $NaNO_2$-Lösung Nitrosoprussisalz, was Hofmanns Angabe nicht widerspricht, da Umwandlung von Nitritoprusso- in Nitrosoprussisalz bei etwas veränderten Bedingungen möglich wäre.) Aus $[Fe(CN)_5NH_3]'''$ hat Manchot[771]) durch $NO\,[Fe(CN)_5NO]'''$ allerdings nur in Lösung erhalten, das nach Zusatz von etwas Na_2CO_3 beim Eindampfen Nitrosoprussisalz lieferte.

Zur ***Darstellung*** wählt man fast stets das von Playfair[91, 92]) angegebene Verfahren; s. Na-Salz. Über die Darstellung von Nitrosoprussiverbindungen aus Gasreinigungsmasse s. Potsdamer[921]).

Eigenschaften.

Konstitution: Obwohl die Annahme von dreiwertigem Eisen und neutralem NO plausibel erscheint[533]), ist ein direkter Beweis dafür noch nicht erbracht (s. auch Miolati[539]) und Gutmann[987a])).

Aus den Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen folgt, daß die Konstitution des Nitrosoprussi-Ions in den Salzen, soweit sie untersucht worden sind, die gleiche ist (Hölzl, Stockmair[1359b]).

Kristallisation, Farbe und Hydratbildung: Die Alkali- und Erdalkalisalze des Nitrosoprussiwasserstoffs sind rubinrote, leicht lösliche Verbindungen, welche fast durchweg mit Wasser kristallisieren, wie die folgende Tabelle zeigt.

Wassergehalt des	Na-	K-	NH_4-	Ca-	Ba-salzes
Lufttrocken	2	1	1	4	6
Bei 100° getrocknet	2	1	0	1	3
Aus wäßr. Alkohol krist.	—	0	0	—	3

Die Schwermetallsalze sind hingegen schwerlöslich und auch von anderer und hellerer Farbe (fleischfarben u. a.). Sie unterscheiden sich auch konstitutiv von den Alkali- und Erdalkalisalzen; s. hierzu Cambi, Clerici[1165]).

Magnetismus s. S. B 594.

Physikalische Eigenschaften der Lösungen.

Farbe und Lichtabsorption s. S. B 595.

Elektrische Leitfähigkeit: Folgende Werte von Walden[1051]), Hölzl[1316]), Hölzl, Stockmair[1359b]), sowie Burrows und Turner[920, 963]) liegen vor.

Tab. 38. Äquivalentleitfähigkeit λ von $\frac{1}{2}[Fe(CN)_5NO]Na_2$ bei 5° in Ohm^{-1} nach Hölzl[1336])

V =	16	32	64	128	256	512	1024	∞
λ =	55,7	58,7	61,5	63,9	66,0	68,0	69,7	71,9

λ_∞ berechnet nach Walden (s. S. B 490).

Tab. 39. Äquivalentleitfähigkeiten λ bei 25° in Ohm^{-1}

V =	16	32	64	128	256	512	1024	2048	∞	Autor
$\frac{1}{2}Na_2]Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$										
λ =	—	98,4	103,1	107,2	110,7	113,8	116,7	—	121,0	Walden[538,1051])
	89,9	98,0	103,3	108,4	111,9	114,8	116,3	—	121,6	Hölzl[1316])
	91,1	96,6	101,0	105,0	109,0	112,0	115,0	—	121,0	Hölzl[1316])
	97,1	102,5	107,1	111,0	114,6	118,1	122,3	—	122,5	Burrows u. Turner[920])
	—	97	101,5	106	110	113	116	119	120	H. u. St.[1359b])
Weitere Messungen von Dhar[818]).										
$\frac{1}{2}K_2[Fe(CN)_5NO]\cdot H_2O$										
λ =	107,8	113,6	118,3	122,0	124,7	128,5	129,0	—	129*)	B. u. T.[920])
	109,0	119,3	124,8	130,9	135,2	137,9	140,1	—	146,0	Hölzl[1316])
	113,0	120,0	125,0	130,0	134,0	138,0	141,0	—	146,0	Hölzl[1316])
	—	114,7	122	127	132,6	135	140	—	144	H. u. St.[1359b])
$\frac{1}{2}(NH_4)_2[Fe(CN)_5NO]$										
λ =	109,0	114,3	118,4	122,8	125,6	130,7	133,1	—	134,0*)	B. u. T.[920])
	—	115	122	126,5	132	136	139	—	144	H. u. St.[1359b])
$\frac{1}{2}Rb_2[Fe(CN)_5NO]\cdot H_2O$										
λ =	112	119	125	130	134	138	141	—	147	H. u. St.[1359b])
$\frac{1}{2}Ba[Fe(CN)_5NO]\cdot 3H_2O$										
λ =	88,5	95,3	101,5	108,1	111,8	118,5	120,3	—	121,5*)	B. u. T.[920])
	—	89,5	98,8	106,6	114,9	119	123	—	133,4	H. u. St.[1359b])
$\frac{1}{2}[(CH_3)NH_3]_2[Fe(CN)_5NO]$										
λ =	92,6	98,8	104,0	109,2	112,9	116,7	—	—	120,0*)	B. u. T.[920])
$\frac{1}{2}[(CH_3)_2NH_2]_2[Fe(CN)_5NO]$										
λ =	86,0	92,6	98,1	102,9	106,4	110,1	—	—	115,0*)	B. u. T.[920])
$\frac{1}{2}[(CH_3)_3NH]_2[Fe(CN)_5NO]$										
λ =	77,0	83,6	91,5	95,8	100,5	104,0	—	—	106,0*)	B. u. T.[920])
$\frac{1}{2}[(CH_3)_4N]_2[Fe(CN)_5NO]$										
λ =	73,9	81,0	88,2	94,8	99,0	102,7	—	—	105,0*)	B. u. T.[963])

Wie aus der Zusammenstellung zu sehen ist, stimmen die Messungen von Walden, Hölzl, sowie Burrows und Turner für das Natriumsalz gut miteinander überein. Das ist aber nicht der Fall bei den Messungen mit Kaliumsalz. Die von Hölzl u. Stockmair mehrfach kontrollierten Resultate am Kaliumsalz sind jedoch die richtigen, wie aus der Ermittlung der Beweglichkeit des $[Fe(CN)_5NO]$-Ions hervorgeht (s. d.).

Beweglichkeit des $[Fe(CN)_5NO]''$-Ions. Die Grenzleitfähigkeit der Salze von Na, K, Rb, NH_4, Ba sowie Überführungsmessungen an Na- und Ba-Salz liefern den Wert $l_{An} = 69{,}45$ Ohm^{-1} (Hölzl, Stockmair[1359b]); s. auch [1336])), welcher mit dem von Walden[538]) aus Leitfähigkeitsmessungen am Na-Salz ($l_{An} = 70.3$) sehr befriedigend übereinstimmt. Die von Burrows und Turner

*) Die von Burrows und Turner angegebenen molekularen Leitfähigkeiten sind umgerechnet worden; die Werte für unendliche Verdünnung ermittelten B. u. T. graphisch.

aus Kurven extrapolierten λ_∞-Werte ergeben Beweglichkeitsunterschiede der Kationen, die von den normalen Werten stark abweichen (Walden[1051]).

Die *Gefrierpunkte* der wäßrigen Nitrosoprussisalzlösungen sind nach den Messungen von Burrows und Turner[920]) in Tab. 40 zusammengestellt.

Tab. 40. Gefrierpunktserniedrigung (Δt)[920]) (V = l/Mol).

Na-Salz:	V =	47,1	24,4	14,6	10,8	8,8	7,1
	Δt^0 =	0,115	0,218	0,345	0,456	0,560	0,678
K-Salz:	V =	34,4	24,1	14,7	11,6	7,0	4,78
	Δt^0 =	0,150	0,213	0,316	0,405	0,641	0,909
NH_4-Salz	V =	—	26,3	—	10,7	—	6,9
	Δt^0 =	—	0,214	—	0,450	—	0,704
Ba-Salz:	V =	37,7	16,5	9,87	6,67	4,73	—
	Δt^0 =	0,093	0,180	0,285	0,413	0,575	—

Elektrolytische Dissociation. Sowohl die Leitfähigkeiten wie auch die Gefrierpunkte ergeben, daß die Nitrosoprussiate einwertiger Kationen in 3 Ionen zerfallen, und der (nach klassischer Methode) berechnete Dissociationsgrad entspricht den für Verbindungen R_2X bestimmten Werten[1051]). Es liegt demnach kein Grund vor, die verdoppelte Formel zu benutzen[920]). Die — nicht genau bestimmbare — Leitfähigkeit der freien Säure deutet darauf hin, daß sie etwa ebenso stark ist, wie Benzolsulfosäure[963]).

Chemische Eigenschaften der festen und gelösten Salze:

Thermischer Zerfall: Beim Erhitzen unter Luftabschluß erhielt Weith[190]) bei Nitrosoprussinatrium neben Gasentwicklung eine dunkle, aus Eisenoxyd und $Na_4[Fe(CN)_6]$ bestehende Masse. Etard und Bémont[327, 332]) stellten bei Erhitzen auf 440° Entwicklung von NO und $(CN)_2$ fest, wobei $Na_2(Fe(CN)_4)$(?) zurückbleiben sollte; vgl. Pawel[307]). Die wäßrigen Lösungen zersetzen sich rasch beim Kochen im Dunkeln, wobei sich $Fe(OH)_3$ abscheidet und in Lösung NaOH, $NaNO_2$, $Na_4[Fe(CN)_6]$ nachweisbar sind (Städeler[201])).

In alkalischer Lösung wirken Nitrosoprussisalze stark oxydierend (Städeler[201])); sie werden schon beim Kochen in alkalischer Lösung unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ und N_2-Entwicklung[92]) zersetzt.

$Fe(OH)_3$ und das gleichzeitig entstehende $Na_4[Fe(CN)_6]$ stehen im Molverhältnis 1 : 5 (Weith[190])). Allerdings ist hierbei zu bedenken, daß in alkalischer Lösung von Nitrosoprussisalz nicht dieses, sondern Nitritoprussosalz vorliegt (s. hierüber S. B 592). Alkalicarbonate dagegen wirken nach Brunner[382]) nicht wie Alkalihydroxyde.

Gegen *Oxydationsmittel* ist der Nitrosoprussikomplex in neutraler und saurer Lösung recht beständig; von alkalischer Permanganatlösung wird er oxydiert (Weith[190])).

Die Reduktion mit NH_2OH soll nach Giral[1027]) zu Nitrosoprussosalz führen (vgl. S. B 601). Durch Na-Amalgam (oder NH_3) konnte Hofmann[461, 533]) das $[Fe(CN)_5NO]''$ in $[Fe^{II}(CN)_5NH_3]'''$ überführen (vgl. Weith[190])). Über die Übergänge in andere Pentacyanverbindungen vgl. die Zusammenstellung S. B 593.

Bei der katalytischen Reduktion mit Pt-Mohr und H_2 stellten Gall und Manchot[1071]) Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} fest, die Art der Umwandlung von NO war nicht zu ermitteln.

Bhaduri[813]) findet bei Reduktion mit dem Cu-Zn-Paar in neutraler, oder mit Na-Amalgam in saurer oder alkalischer Lösung teilweise Rückbildung

in $Na_4Fe(CN)_6$; die Nebenprodukte (NH_3, N_2, HCN usw.) sind aber verschieden. Bei der Einwirkung von HCl, HJ, H_2SO_4, Cl, Br findet bei höherer Temperatur meist vollständige Zersetzung des Komplexes statt, worüber nähere Angaben von Playfair[92]), Weith[190]), Davy[269]) und Bhaduri[813]) vorliegen.

Beim längeren Einleiten von H_2S in eine heiße Lösung von Nitrosoprussinatrium entsteht Roussinsches Salz = Eisennitrososulfid $[Fe_4(NO)_7S_3]Na \cdot 2H_2O$ (s. S. B 105; Roussin[100]), Pawel[307])), daneben auch $Na_4[Fe(CN)_6]$ und ein gelber Rückstand (Venditori[823])), während HCN entweicht. Nitrosoprussiverbindungen geben mit verschiedenen Substanzen ***Farbreaktionen.*** Die bekannteste ist die sog. *Sulfidreaktion.* Außerdem ist noch die Legal-Le Nobelsche Reaktion auf Ketone und Aldehyde zu nennen. Nach den in letzter Zeit von Cambi ausgeführten Untersuchungen sind außer Ketonen und Aldehyden alle Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatomen für diese Reaktion geeignet. Diese Farbreaktionen werden im Zusammenhang S. B 614ff. behandelt werden.

Physiologisches Verhalten: Nitrosoprussiverbindungen sind giftig. Die Giftigkeit ist nicht nur durch Bildung von HCN bedingt, sondern die Substanz selbst ist ein spezifisches Gift (Fonzès-Diacon und Carquet[588])). S. ferner Gibbs und Reichert[420]), sowie Heffter, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I, Berlin 1923). Im tierischen Organismus sind Nitrit und Rhodanid nachweisbar (Venturoli[504])).

Die einzelnen Nitrosoprussiverbindungen.

$H_2[Fe(CN)_5NO]$, Nitrosoprussiwasserstoff, wird dargestellt aus dem Silbersalz und HCl oder dem Bariumsalz und verdünnter Schwefelsäure (Playfair[92]), Burrows, Turner[963])). Durch Eindunsten im Vakuum erhält man dunkelrote monokline Kristalle mit $1\,H_2O$[92]) oder wasserfreie Blättchen[963]), welche leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Äther sind[92, 963]). Die Reinigung kann über die Cineolverbindung geschehen[557]). Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter HCN-Entwicklung[92, 96]). Leitfähigkeit s. S. B 610.

$(C_2H_5)_2[Fe(CN)_5NO]$, Nitrosoprussiäthyl, dargestellt von Burrows und Turner[963]) aus $[Fe(CN)_5NO]Ag_2 + C_2H_5J$. Rote Prismen. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben die Werte 86 und 89, während sich 274 berechnet, und lassen daher auf vollkommene Hydrolyse schließen.

Additionsverbindungen der Säure mit organischen Basen: Ein Ätherat (Diäthoxoniumsalz) hat Hölzl[1316]) als voluminösen Niederschlag erhalten, als er eine möglichst konz. Lösung des Natriumsalzes mit etwa dem 1½fachen Volumen konz. Salzsäure versetzte, Natriumchlorid abfiltrierte und das Filtrat mit viel Äther behandelte[1316]); vgl. Bariumsalz.

$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, Nitrosoprussinatrium, Nitroprussidnatrium.

Historisches und Bildungsweisen s. S. B 590 und S. B 607.

Zur *Darstellung* wendet man meist die von Playfair[91, 92]) angegebene Methode an: Ferrocyankalium (1 Tl.) wird mit 2 Tln. HNO_3 (1,42), die mit ebensoviel H_2O verdünnt ist, kalt oder in schwacher Wärme behandelt, bis die Gasentwicklung vorüber und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht mehr blau fällt. Dann wird mit Na_2CO_3 neutralisiert, eingedampft, ausgeschiedenes KNO_3 abfiltriert, mit Alkohol versetzt, um den Rest der Nitrate zu entfernen, und weiter verdampft; beim Stehen kristallisiert das Salz in rubinroten, zerfließlichen Kristallen (Roussin[100]), Overbeck[103]),

Safarik[160]), Wild[119a])). Die Mengenverhältnisse werden von den einzelnen Autoren ziemlich weitgehend verändert; eine Vorschrift ohne Alkoholzusatz hat Hyde[490]) gegeben. Das Salz kann durch Umkristallisieren oder über das Cu- oder Fe^{II}-Salz gereinigt werden. Sehr rein wird es durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit Natriumsulfat und Eindampfen der Lösung zur Kristallisation erhalten (Hölzl[1316])).

Kristallform: Die roten rhombisch-bipyramidalen Kristalle haben nach Rammelsberg[101]) a : b : c = 0,7650 : 1 : 0,4115. Weitere Messungen liegen vor von de Sénarmont[125]), Miller[96]), v. Lang[129]). Doppelbrechung positiv.

Dichte. d = 1,713—1,731 (Schröder[294])). — d^{17^0} = 1,6803 (Dewar[635])). — $d^{25^0}/_{4^0}$ = 1,6896 (Clarke, Dudley[265])). — d^{-188^0} = 1,7196 (Dewar[635])).

Härte. Die Ritzhärte wurde zu 4,6 gefunden[993b]).

Magnetismus: Stark diamagnetisch (Plücker, Beer[98a]), am stärksten || der b-Achse (Grailich und v. Lang[136])). Über die eingehenden Messungen von Welo s. S. B 594.

Löslichkeit: Löst sich bei 16° in etwa 2,5 Teilen Wasser[91, 92, 490]).

Gefrierpunkte und Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen s. S. B 610, 609.

Chemische Eigenschaften. Das Salz gibt bei 100° das Kristallwasser noch nicht ab. Bei 115° verliert es etwa 50%. Bei weiterer Erwärmung tritt Zersetzung ein (Cambi[842a])). Über den thermischen Zerfall bei höherer Temperatur s. S. B 610. Auch über die chem. Eigenschaften der wäßrigen Lösung ist im allgemeinen Teil das wesentliche gesagt worden (s. S. B 610).

$Na_2[Fe(CN_5NO]$ nimmt bei Atm.-Druck 2 Mole NH_3 auf und behält 1 Mol im Vakuum (Peters[784])). S. ferner Ephraim[938]).

$K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$, Nitrosoprussikalium ist darzustellen entweder analog dem Na-Salz[91, 92]), aus $K_3Fe(CN)_6$ und nitrosen Gasen[174a, 175a]), nach Methode 2 (S. B 607), aus dem Ba-Salz und K_2SO_4[920, 1316]), oder aus dem Cu-Salz und KOH. Es kristallisiert beim Eindampfen der Lösung im Vakuum in dunkelroten, prismatischen Kristallen; aus 95%igem Alkohol kristallisiert Anhydrid (Burrows und Turner[920])). Die Kristalle sind monoklin, a : b : c = 0,8948 : 1 : 0,8176; β = 109°0′[96]). Löslich bei 16° in 1 Teil H_2O[92]). Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen s. S. B 610, 609.

Die Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Berlinerblau[92]).

$[NH_4]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1H_2O$[1359b]), Nitrosoprussiammonium (unrein erhalten von Playfair[92])), wird dargestellt aus dem Bariumsalz und Ammoniumsulfat. Kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in roten Platten wasserfrei (Burrows und Turner[920])). Das Hydrat ist rhombisch, sehr zersetzlich[91, 92]). S. ferner[1359b]).

Salze des Nitrosoprussiwasserstoffes mit Aminen:

$[Fe(CN)_5NO]H_2 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2$
$[Fe(CN)_5NO]H_2 \cdot 2(CH_3)_2NH$
$[Fe(CN)_5NO]H_2 \cdot 2(CH_3)_3N$ } aus freier Säure und Base in alkoholischer Lösung erhalten. Burrows und Turner[920]); λ s. S. B 609.

$[Fe(CN)_5NO]H_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot 3H_2O$, rote Nadeln (Burrows und Turner[963])).

$[Fe(CN)_5NO]H_2 \cdot$ 2 Benzidin, scharlachfarben (Burrows und Turner[963])).

$[Fe(CN)_5NO]H_2 \cdot$ Chinin (Kramers[480])).

$Rb_2[Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$, Nitrosoprussirubidium[1359b]).

$Cu[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, Nitrosoprussikupfer(2), wird aus Cu¨ und Nitrosoprussinatrium durch doppelte Umsetzung als blaßgrüne unlösliche Verbindung

erhalten, welche, bei 38° getrocknet, noch 2 Mole Wasser enthält, von denen bei 100° 1,5 Mole abgegeben werden[92, 190]. Die magnetische Susceptibilität des 2-Hydrates ist $+ 4,54 \times 10^{-6}$, die der wasserfreien Verbindung $+ 5,73 \times 10^{-6}$ (Gray, Birse[849]). Im feuchten Zustande dem Lichte ausgesetzt wird es schiefergrau. Nitrosoprussikupfer kann infolge seiner Schwerlöslichkeit — auch in Säuren — zur volumetrischen Bestimmung verwendet werden[845, 859]. Gibt ein Ammoniakat[938].

Auch eine K-Cu-Verbindung; $K_2[Fe(CN)_5)NO] \cdot 2Cu^I_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 13H_2O$ ist bekannt (Bhaduri, Sarkar[812]).

$Ag_2[Fe(CN)_5NO] \cdot aq$, Nitrosoprussisilber, erhalten aus $Ag^{\cdot}$ und Nitrosoprussinatrium als fleischfarben- bis rötlichgelber Niederschlag[92], der bei 100° noch etwas Wasser enthält. Unlöslich in Wasser, Alkohol, verd. Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Durch HCl wird es in die freie Säure und AgCl zerlegt[92].

$Ca[Fe(CN)_5NO] \cdot 4H_2O$, Nitrosoprussicalcium, dargestellt aus dem Cu- oder Fe-Salz und $Ca(OH)_2$ und Verdunsten der filtrierten Lösung bei gelinder Wärme[92]; Schwarzkopf[757]) erhielt die Verbindung durch längeres Einleiten von CO_2 in eine erhitzte, mit $NaNO_2$ versetzte $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung, wobei das Gas HCN fortführt und die bei der Reaktion auftretende Alkalität beseitigt. Dunkelrote, monokline, leichtlösliche Kristalle[96].

$Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 6H_2O$, Nitrosoprussibarium. Eine Lösung des Salzes gewinnt man durch Behandeln des Kupfer(2)salzes mit Barytwasser[92], durch Kochen des Zinksalzes mit gefälltem $BaCO_3$ (Burrows, Turner[920]), besser und reiner jedoch durch Umsetzen des Ätherates der Säure mit Bariumcarbonat (Hölzl[1316]). Durch Eindunsten der Lösung bei niedriger Temperatur im Exsiccator erhält man große tiefrote quadratische Kristalle[96], welche sehr leicht verwittern. Es bildet sich hierbei das 3-Hydrat[92], welches auch Burrows und Turner[963] durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol erhielten. Das Bariumsalz dient vorteilhaft zur Darstellung der übrigen leichtlöslichen Salze durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Sulfaten[1316].

$Zn[Fe(CN)_5NO] \cdot 8H_2O$ bzw. $3H_2O$[901], Nitrosoprussizink, ist durch doppelte Umsetzung zu erhalten[92]. Das lufttrockene Salz ist orangegelb, amorph, schwerlöslich und enthält 8 Mole, das bei 120° getrocknete 3 Mole H_2O. Es bildet charakteristische kleine Kristalle, welche sich zum mikrochemischen Nachweis von $Zn^{\cdot\cdot}$ eignen[663], addiert leicht NH_3, bei gew. Temp. 4, in der Kälte 8 Mole, geht aber hierbei in Prussiammoniaksalz über[901, 938]; wird als Reagenz auf SO_2 gebraucht, mit dem es sich rosa bis dunkelrot färbt[1065]. Die Anwendung nitrosoprussisalzhaltiger $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung zum Nachweis von SO_3'' und zur Unterscheidung von S_2O_3'' ist mehrfach untersucht worden (Boedeker[150a], Virgili[573]).

$Cd[Fe(CN)_5NO]$, fleischfarbener Niederschlag, d = 2,06. Unlöslich in H_2O (Norton und Joslin[368]).

$Hg^I_2[Fe(CN)_5NO]$, dargestellt aus $HgNO_3$ und K-Salz. Roter amorpher Niederschlag. $d^{17°} = 3,9$, nicht sehr stabil, von 90° an zersetzlich[368].

$Hg^{II}[Fe(CN)_5NO]$ entsteht aus $[Fe(CN)_5NO]''$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ — bei Abwesenheit von Cl′, Br′, CN′ — als weißer schwerlöslicher Niederschlag[92, 903]. Findet als Indikator bei der Titration von Cl′, Br′, CN′ mit $Hg(NO_3)_2$ Verwendung[903]).

$Fe^{II}[Fe(CN)_5NO] \cdot aq$, Nitrosoprussieisen(2), aus $Fe^{\cdot\cdot}$ und $[Fe(CN)_5NO]''$ als lachsfarbener schwerlöslicher Niederschlag[92]. Siehe ferner[190]. — $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird durch $[Fe(CN)_5NO]''$ nicht gefällt[92, 533].

$Co[Fe(CN)_5NO] \cdot 4\,H_2O$, Nitrosoprussikobalt, durch doppelte Umsetzung als blaßrotes Kristallpulver erhalten, löslich in Säuren, unlöslich in NH_3 und KOH, verliert bei 105° das Wasser und zersetzt sich bei 170°. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch [92, 370]).

$Ni[Fe(CN)_5NO] \cdot aq$, Nitrosoprussinickel, wird ebenfalls durch doppelte Umsetzung als schmutziggraues Pulver erhalten [92, 370]), welches bei 105° getrocknet, dunkelgrün ist. Im Gegensatz zum Co-Salz unlöslich in Säuren, aber löslich in NH_3 und KOH. Infolge seiner Schwerlöslichkeit ist es zur volumetrischen Bestimmung von Ni (Sulfid als Indikator) vorgeschlagen worden. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegen NH_3 und KOH können Co und Ni voneinander getrennt werden (Zuccari [858a, 932])).

$Pd[Fe(CN)_5NO]$, Nitrosoprussipalladium. Beim Vermischen der entsprechenden Ausgangslösungen erstarrt das Ganze zu einer Gallerte, welche beim Trocknen diese Verbindung gibt [989]); grünlich gelbes Pulver.

$[Cr(O:C(NH_2)_2)_6]_2[Fe(CN)_5NO]_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$ kristallisiert aus dem Lösungsgemisch von $[Cr(O:C(NH_2)_2)_6]Cl_3$ (s. ds. Hdb. IV, 1, 2, 216) und $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ in olivgrünen, derben zersetzlichen Prismen (Wilke-Dörfurt, Niederer [1301a])).

Farbreaktionen des Nitrosoprussikomplexes.

Nitrosoprussisalze geben verschiedene charakteristische Farbreaktionen, deren wichtigste hier besprochen werden. Es ist zu bemerken, daß die bei diesen Reaktionen entstehenden gefärbten Produkte nicht Abkömmlinge des Nitrosoprussi-, sondern des Nitritoprussokomplexes sind.

Sulfidreaktion der Nitrosoprussisalze.

Experimentelle Untersuchung. Gewöhnlich wird angegeben, daß in Sulfid- aber nicht in H_2S-Lösungen durch $[Fe(CN)_5NO]''$ eine rotviolette Färbung hervorgerufen wird, die leicht vergänglich ist. Säuren (auch schwache) und viel Alkali unterdrücken die Reaktion, ebenso erhöhte Temperatur [92, 174a, 175a, 382, 476, 613, 667]). Bei 20° konnte Fages [667]) 0,024 mg Na_2S/ccm, bei 0° 0,014 mg/ccm nachweisen (vgl. auch [613])). Die Reaktion soll auch zum Nachweis von freiem Alkali dienen können, das zu diesem Zweck durch H_2S in Sulfid verwandelt wird (Oppenheim [146a])). Bereits die älteren Untersuchungen zeigten, daß bei dieser Reaktion auch blaue und rote Färbungen auftreten; die Angaben in den angeführten Arbeiten über Zusammenhang von Farbe und Lösungsbeschaffenheit sind widerspruchsvoll, wie auch die folgende Tabelle zeigt:

Lösung von	H_2S	$H_2S + NaSH$	NaSH	Na_2S	$Na_2S + NaOH$	Na_2S + viel NaOH	
Reaktion	—	blau	violett	purpur	—	—	Béchamp [175a])
Reaktion	—	blau	blau	blau	rot	gelb	Fages [667])

Fages [667]), der diese Verhältnisse recht gründlich untersucht hat, gibt an, daß der eigentliche Träger der Reaktion — eine Schwefelverbindung des Nitroprussids — blau erscheint, aber auch für rot durchlässig ist. Da außerdem durch freies Alkali eine gelbe Verbindung mit dem Anion $[Fe(CN)_5NO_2]''''$ gebildet wird, so lassen sich durch Zusammenwirken der beiden Stoffe alle beobachteten Färbungen deuten, wenn man berücksichtigt, daß Sulfid und Hydrosulfid hydrolytisch gespalten werden, wobei auch die Konzentration eine entscheidende Rolle spielt. (Die theoretischen Erörterungen von Fages sind nicht einwandfrei.)

Die Auffassung, daß nur eine tieffarbige Verbindung gebildet wird, scheint allgemein zu sein (vgl. jedoch die Angaben von Scagliarini). Dagegen ist umstritten, in welcher Form der Schwefel an der Reaktion teilnimmt. Fages leitet aus seinen Versuchen ab, daß nur nicht-dissoziiertes Na_2S das Nitroprussid in die farbige Verbindung überführt, während die Mehrzahl der Autoren das S''-Ion allein oder auch S''- und SH'-Ion für wirksam halten. Quantitative Versuche hierüber fehlen völlig. Zu berücksichtigen ist noch, daß in alkalischer Lösung $[Fe(CN)_5NO]''$ in $[Fe(CN)_5NO_2]''''$ übergeht, welches nach Hofmann[533]) gleichfalls die Sulfidreaktion gibt, was aber von Fages[667]) bestritten wird. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Scagliarini wird die rotviolette Nitrosoprussifärbung in Gegenwart von $(NH_4)_2S$ schnell blau (Zersetzung); ferner gibt $(Fe(CN)_5NO_2)''''$ mit Sulfid eine blutrote (noch nicht näher untersuchte) Färbung; hierdurch finden die Widersprüche älterer Beobachter wenigstens z. T. eine Erklärung. Fages[667]) wies darauf hin, daß die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der Reaktion allgemein überschätzt wird.

Deutung der Reaktion: Die vielfachen Bemühungen, die Natur der besprochenen Reaktionen aufzuklären, sind neuerdings durch Scagliarini und Pratesi[1227]) zu einem gewissen Abschluß gebracht worden, so daß es genügt, die älteren Anschauungen und Versuche kurz zu erwähnen.

Während Fages[667]) eine additionelle Verbindung $[Fe(CN)_5NO]Na_2 \cdot Na_2S$ annahm, und Giral[861]) eine Verbindung des Pentacyanids mit kolloidem Schwefel befürwortete, sind alle übrigen Autoren der Meinung, daß ein schwefelhaltiger Pentacyankomplex gebildet wird, und dementsprechend waren die Versuche hauptsächlich darauf gerichtet, die färbende Verbindung selbst oder wenigstens ein Analogon zu isolieren.

Bereits Playfair[91, 92]) hatte aus wäßrig-alkoholischer Nitroprussidlösung mit Na_2S ein zersetzliches purpurfarbiges Öl erhalten, das beim Trocknen fest wurde und die Zusammensetzung $[Fe(CN)_5NOS_{1/2}]Na_3 \cdot H_2O$ zeigte. Hofmann[476, 533]) konnte auf diesem Wege eine einheitliche Verbindung nicht erhalten, es gelang ihm aber, aus $[Fe(CN)_5NO]Na_2$ und Thioharnstoff eine intensiv rote Verbindung herzustellen, die auch Cambi[860]) bestätigte, aber anders formulierte (s. unten). Hierdurch war gezeigt, daß der Eintritt von S in den $[Fe(CN)_5NO]$-Rest stark gefärbte Stoffe liefert.

Wenn demnach auch die Konstitution des S-haltigen Komplexes noch nicht aufgeklärt war, findet sich seit geraumer Zeit in verschiedenen Lehrbüchern der anorg. Chemie (z. B. K. A. Hofmann, Braunschweig 1919, sowie Ephraim, Dresden und Leipzig 1922) angegeben, daß der Träger der Farbe bei der Sulfidreaktion wahrscheinlich der Komplex $[(CN)_5Fe^{II}NOS]Na_4$ sei.

Erst Scagliarini und Pratesi[1227, 1341a, 1344]) gelang es, den lange gesuchten schwefelhaltigen Komplex zu isolieren. Sie fanden zuerst, daß bei der potentiometrischen Titration einer Na_2S-Lösung mit $[Fe(CN)_5NO]''$-Lösung (Ag_2S-Elektrode) ein sehr deutlicher Potentialabfall eintritt, wenn auf ein Na_2S ein Mol $[Fe(CN)_5NO]Na_2$ zugesetzt ist, was auf die Reaktion $[Fe(CN)_5NO]'' + S'' \rightarrow [Fe(CN)_5NOS]''''$ hindeutet. Sodann konnten sie auch (aus Methylalkohol) feste, blauviolette kristallisierte Verbindungen $[Fe(CN)_5NOS]Me_4$ herstellen (s. den folgenden Abschnitt), die offenbar Träger der Nitrosoprussi-Sulfidreaktion sind. Es ist bemerkenswert, daß diese Stoffe Analoga der Nitritoprussoverbindungen sind, so daß die Ähnlichkeit der Reaktionen

$$[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2OH' = [Fe^{II}(CN)_5NO_2]'''' + H_2O \text{ und}$$
$$[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + 2\,SH' = [Fe^{II}(CN)_5NOS]'''' + H_2S$$

zutage tritt. Hierdurch ist ein wesentlicher Fortschritt erzielt, wenngleich noch nicht alle oben angedeuteten Fragen beantwortet werden können.

Schwefelhaltige Abkömmlinge des $[Fe(CN)_5NO]$-Komplexes.

1. Verbindungen $Me_4[Fe^{II}(CN)_5NOS]$, Sulfonitritoprussosalze.

Eine frische absolut methylalkoholische Lösung von entwässertem $[Fe(CN)_5NO]Na_2$ wird mit einer methylalkoholischen Lösung von KSH in geringem Überschuß versetzt. Es fällt $[Fe(CN)_5NOS]K_4$ als blauviolettes Kristallpulver aus, das nach Auswaschen mit Methylalkohol ziemlich beständig ist. Löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe; die Lösung gibt mit $Fe^{\cdots}$ einen violetten Niederschlag. Das sehr ähnliche in analoger Weise erhältliche Na-Salz $[Fe(CN)_5NOS]Na_4$ ist auch in Methylalkohol löslich und zerfließlich. Rb- und Li-Salz konnten wegen Zerfließlichkeit nicht rein dargestellt werden. Die Zerfallskonstante des Komplexes $[Fe(CN)_5NOS]$ im Sinne der obigen Gleichung ist $\sim 10^{-14}$. Die wäßrige Lösung zersetzt sich unter Entfärbung, wobei keine Pentacyanide auftreten, wohl aber $K_4[Fe(CN)_6]$, S, Eisenoxyde, N und NO [1227]).

Scagliarini und Pratesi [1344]) haben später festgestellt, daß das Potential des Vorganges

$$[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + S'' \rightleftarrows [Fe^{II}(CN)_5NOS]''''$$

von dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komplexe ungefähr in derselben Weise abhängig ist, wie die Theorie der Oxydations-Reduktions-Potentiale fordert; für gleiche Konzentrationen beider Komplexe war das Potential (20°) = + 0,348 V.

Ferner haben Scagliarini und Pratesi [1341a]) gezeigt, daß sich Alkalisulfide mit $[Fe(CN)_5NO]''$ maßanalytisch-potentiometrisch genau bestimmen lassen, auch in Gegenwart von neutralen oder schwach alkalischen Salzen.

2. Verbindungen aus $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ und Thioharnstoff.

Wenn Thioharnstoff mit einer schwach alkalischen $[Fe(CN)_5NO]Na_2$-Lösung längere Zeit behandelt wird, so entsteht neben viel $[Fe(CN)_5H_2O]Na_3$ eine Verbindung, die als karmoisinrotes, in Wasser lösliches Pulver zu gewinnen ist, und die nach Hofmann [533]) die Zusammensetzung $[Fe(CN)_5NO \cdot S \cdot C(:NH)NH_2]Na_3$ zeigt. Sie wird durch Brom und Ammoniak wieder in $[Fe(CN)_5NO]''$ verwandelt.

Nach Cambi [860]) ist Hofmanns Formel unrichtig; die rote Verbindung entsteht vielmehr unter N-Entwicklung (neben $[Fe(CN)_5H_2O]Na_3$) und ist $Na_3[(CN)_5FeNO \cdot NH \cdot CO \cdot SH]$ (I); sie geht durch konzentrierte Natronlauge in $Na_5[(CN)_5FeNO \cdot N \cdot CO \cdot S]$ (II) über, das durch Wasser wieder in I verwandelt wird, während aus I durch Natriumamalgam $Na_2[(CN)_5FeNH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot SH]$ entsteht.

3. Verbindungen aus $Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$ und Rhodanid.

Durch Behandlung von $[Fe(CN)_5NO]Na_2$ mit KSCN in alkalischer Lösung entsteht nach Tarugi [1120b, 1161]), beim Ansäuern eine tiefblaue kristallisierte Verbindung $[Fe(CN)_5N(OH)SCN]Na_2$, die in Alkohol in Gegenwart von CaO Wasser verliert und in das grüne amorphe $\{[Fe(CN)_5 \cdot N(SCN)]_2{=}O\}Na_4$ übergeht.

Anhang: Nitrosoprussinatrium gibt auch mit CS_2 in Gegenwart von Alkali, analog wie Senföl eine tiefrote, mit Merkaptan eine rote Färbung (Oppenheim [145a]), Denigès [390])). Im letzten Falle bildet sich $[(CN)_5Fe^{II} \cdot NO \cdot SR]'''$ (Cambi [860])).

Reaktionen der Nitrosoprussiverbindungen mit Ketonen und organischen Stoffen, die bewegliche H-Atome enthalten.

Eine Lösung von Nitrosoprussinatrium gibt auf Zusatz von Aceton und etwas Alkali nach Legal [315a]) eine Rotfärbung, die bei Erwärmen mit Essigsäure nach

grün umschlägt; dieselbe Reaktion zeigen andere Ketone, Ketonsäuren, Aldehyde und ähnliche Verbindungen. In einer Reihe von Untersuchungen haben Cambi und Mitarbeiter[808a, 842a, 1183a, 1320, 1348]) gezeigt, daß die Legalreaktion nicht auf Aldehyde und Ketone beschränkt ist, sondern mit allen Stoffen eintritt, die die Gruppe $>CH_2$ mit beweglichem Wasserstoffatom enthalten; es gelang ihnen auch, eine Anzahl der stark gefärbten Verbindungen zu isolieren und deren Natur aufzuklären.

Nach Cambi bilden sich aus den betreffenden organischen Stoffen und $[Fe^{III}(CN)_5NO]''$ tiefrote Komplexe $[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O) = CR_1R_2]''''$, beim Aceton etwa nach der Gleichung $[Fe^{III}(CN)_5NO]'' + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2OH' \rightarrow [(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O) = CH \cdot CO \cdot CH_3]'''' + 2H_2O$ (1).

Es findet also hier eine ganz ähnliche Umwandlung statt, wie beim Übergang von Nitrosoprussisalz in Nitritoprussosalz durch Alkali. Die stark gefärbten, aber meist nur wenig beständigen Komplexe werden durch verdünnte Säuren unter Bildung von Isonitrosoverbindungen und Aquoprussosalz gespalten:

$$[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O) = CH_2 \cdot CO \cdot CH_3]'''' + H^{\cdot} + H_2O \rightarrow [(CN)_5Fe^{II} \cdot H_2O]''' + HO \cdot N = CH \cdot CO \cdot CH_3 \quad (2),$$

woraus sich ihre Konstitution ergibt. Die Abspaltung der Isonitrosoverbindung ist in zahlreichen Fällen durchgeführt worden. Bei einigen Ketonkomplexen, z. B. bei Acetophenon, tritt in saurer Lösung vor ihrer Spaltung ein Farbwechsel ein, der durch Bildung eines „sauren“ Salzes nach

$$\underset{\text{rot}}{[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O) = CH \cdot CO \cdot C_6H_5]''''} \underset{OH'}{\overset{H^{\cdot}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{blau}}{[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5]''''}$$

bedingt sein soll. Die blaue Verbindung, ein Analogon zu $[(CN)_5Fe^{II} \ldots N(:O)—C_6H_5]$ s. unten, spaltet sehr schnell die Isonitrosoverbindung ab.

Die tiefroten Verbindungen gehen z. T. spontan mehr oder weniger schnell in gelbe oder grünliche isomere Verbindungen über, in denen Cambi die Konfiguration $[(CN)_5Fe \cdot O \cdot N = C<]$ annimmt.

Zur *Darstellung* der Verbindungen $Me^I_4[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O) = CR_1R_2]$ wird zur Hälfte entwässertes $[Fe(CN)_5NO]Na_2 \cdot aq$ in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von Na-Alkoholat mit dem einzuführenden organischen Stoff behandelt; hierdurch wird die in wäßriger Lösung eintretende (störende) Umwandlung von $[Fe^{III}(CN)_5NO]Na_2$ in $[Fe^{II}(CN)_5NO_2]Na_4$ vermieden.

Dargestellt und analysiert wurden:

$[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O):CH \cdot CO \cdot C_6H_5]Na_4 \cdot H_2O$, rotviolett, aus Acetophenon[808a, 842a]).

$[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O):CH \cdot CO \cdot C_6H_4Br]Na_4 \cdot CH_3OH$, violett, aus Bromacetophenon[842a]),

$[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3]Na_4$, rot, aus Acetylaceton[842a]).

$[(CN)_5Fe^{II} \cdot N(:O)C_8H_6N]K_4$, schwarzviolett, beständig, aus Indol[1348]).

Ferner sind dargestellt und durch Abspaltung der Isonitrosoverbindung charakterisiert die roten Komplexe aus Aceton[808a, 842a]), Nitroaethan[1348]), Cyanessigester[1348]), Benzylcyanid[1348]), p-Nitrobenzylcyanid[1348]).

Die Verbindungen sind in H_2O mit roter oder rotvioletter Farbe löslich; ihre Umwandlungen und Spaltungen sind bereits oben beschrieben. Die Absorptionsspektra der Lösungen sind bei Cambi[1348]) angegeben.

$[(CN)_5Fe^{II} \ldots N(:O)C_6H_5]Na_3 \cdot H_2O$ ist von Baudisch[954]) (mit $3H_2O$) aus $[(CN)_5FeH_2O]Na_3$-Lösung und Nitrosobenzol zuerst erhalten worden; nach Cambi

und Ricci[1122a, 1320]) entsteht es als Hauptprodukt aus $[(CN)_5Fe(NO)]Na_2$ + $C_6H_5NH \cdot OH$ in wäßrig alkoholischer Lösung; bei dieser Reaktion wird ein Teil des Phenylhydroxylamins oxydiert. Die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren hergestellten Stoffe ist auch durch das Absorptionsspektrum bestätigt worden. Purpurviolette, sehr zerfließliche Verbindung, die mit $Ag^{\cdot}$ ein Silbersalz liefert, das beim Kochen in Wasser $NO \cdot C_6H_5$ abspaltet[1212a]); vgl. Gallenkamp[871]).

Über eine Thioharnstoffverbindung s. S. B 616.

Nitritoprussiverbindungen $Me^I_3[Fe^{III}(CN)_5NO_2]$

werden durch Oxydation von Nitrosoprussiverbindungen mit Permanganat in alkalischer Lösung bei 0° erhalten. Nach Reduktion des überschüssigen MnO_4' mit Alkohol wird der Braunstein abfiltriert, mit Essigsäure angesäuert und das Salz mit Alkohol und Äther gefällt. Die dunkelrotbraunen Verbindungen sind im Gegensatz zu den Nitrosoprussiverbindungen in CH_3OH und C_2H_5OH nicht löslich. Sie werden durch Ammoniak langsam in Ammoniak- und Aquoprussosalze übergeführt. $Cu^{\cdot\cdot}$ fällt graugrünen Niederschlag, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ fällt nichts[533]).

$Na_3[Fe(CN)_5NO_2] \cdot 2H_2O$ ist von Hölzl[1336]) nach obigem Verfahren erhalten worden. Bemerkenswerterweise ist das dunkelrotbraune Natriumsalz in wäßriger Lösung beständiger, z. B. gegen Ammoniak, als die beiden folgenden bereits von K. A. Hofmann erhaltenen kaliumhaltigen Verbindungen (s. u.).

Äquivalentleitfähigkeit λ bei 5° in $Ohm^{-1} cm^2$ nach Hölzl[1336])

V =	16	32	64	128	256	512	1024	∞
λ =	55,9	60,5	65,4	69,3	72,2	74,9	76,8	82,1

(λ_∞ berechnet nach der Formel von Walden, S. B 490.)

$K_3[Fe(CN)_5NO_2]$ wird wie das analoge Na-Salz als dunkelrotes kristallinisches Pulver erhalten[533]). Auch ein K-Na-Salz hat Hofmann[533]) dargestellt.

Carbonylprussiverbindungen $Me^I_2[Fe(CN)_5CO]$

sind nicht bekannt. Muller[361]) hat angenommen, daß bei Einwirkung von Chlor auf $[Fe(CN)_5CO]'''$ diese Verbindungen entstehen; er gab später[598a]) an, daß dies nicht der Fall ist, vielmehr eine verwickelte Zersetzung eintritt. Manchot, Woringer[816a]) versuchten mit Chlorkalk zu oxydieren, erhielten aber nur O_2-Entwicklung.

Analytisches Verhalten der komplexen Eisencyanide.

Die Beständigkeit der Hexa- und Pentacyanidkomplexe des Eisens ist so groß, daß bei ihnen weder die Reaktionen des Fe, noch die des CN′ auftreten; daher wird ihr analytisches Verhalten getrennt von dem der übrigen Eisensalze behandelt.

Nachweis und Bestimmung von $[Fe(CN)_6]''''$ und $[Fe(CN)_6]'''$.

Ionenreaktionen in neutraler oder saurer Lösung. Im folgenden werden nur die Reaktionen mitgeteilt, die häufiger in der analytischen Praxis Verwendung finden. Zahlreiche weitere Fällungsreaktionen sind bei den Salzen von $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ beschrieben; daselbst sind auch nähere Angaben über Zusammensetzung und Löslichkeit der Niederschläge unter verschiedenen Bedingungen.

(N = Niederschlag, F = Färbung; l = löslich; wl = weniglöslich.)

	$Fe(CN)_6''''$	$Fe(CN)_6'''$
$Ca^{\cdot\cdot}$	—	—
$Ca^{\cdot\cdot}$ + $K^{\cdot}$[$(NH_4)^{\cdot}$ $Cs^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$]	N, weiß ($CaR_2(Fe(CN)_6)$)	—
$Cu^{\cdot\cdot}$	N oder F, rotbraun	N, gelbgrün
$Ag^{\cdot}$	N, weiß; wl. in NH_3	N, orangerot, l. NH_3
$Zn^{\cdot\cdot}$	N, weiß, wl. in NH_3	N, gelb, l. NH_3
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	N, weiß	kein N
$Pb^{\cdot\cdot}$	N, weiß	kein N
Mo^{VI}	N, braun (nur in saurer Lösung!)	kein N
U^{VI}	N, braun	N, rotbraun
$Fe^{\cdot\cdot}$	N, weiß, bei Oxydation tiefblau	N oder F, tiefblau
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	N oder F, tiefblau	F, braun, keine Fällung!

Ionenreaktionen von Pentacyaniden s. S. B 597.

Nachweis von Ferro- und Ferricyaniden. $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ gehören zu der Gruppe von Anionen, die von $Ba^{\cdot\cdot}$ überhaupt nicht, von $Ag^{\cdot}$ auch in schwach saurer Lösung gefällt werden. Das Verhalten der gefällten Ag-Salze ist S. B 505 und S. B 550 näher beschrieben.

Charakteristisch für $Fe(CN)_6''''$ sind die oben angeführten Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, MoO_4'', $Pb^{\cdot\cdot}$ sowie $Ca^{\cdot\cdot}$ + $K^{\cdot}$ ($Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$) (s. S. B 518).

Von besonderer Wichtigkeit ist die Erkennung von $Fe(CN)_6''''$ durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, die *Berlinerblaureaktion*, weil sie zum Nachweis von N in organischen Stoffen benutzt wird. Nach Kolthoff[908]) sind in schwefelsaurer Lösung durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 2 mg $Fe(CN)_6''''$/l nachweisbar (Arbeitsvorschrift siehe unten); ein ähnlicher Wert ergibt

sich für neutrale Lösungen aus den Angaben Nagasekos[1233]), der außerdem feststellte, daß Säuren und Salze die Empfindlichkeit beeinträchtigen. Die bekannte Tatsache, daß sehr verdünnte $Fe(CN)_6''''$-Lösungen mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ erst nach längerer Zeit Blaubildung zeigen, deutet Vorländer[820]) als eine durch Säuren und Salze verzögerte Zeitreaktion und bringt sie auch mit der Kolloidnatur der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen in Zusammenhang. Im Gegensatz hierzu verläuft die Reaktion von $Fe(CN)_6'''$ mit $Fe^{\cdot\cdot}$ momentan und eignet sich — da der Niederschlag sich durch immer anwesenden Sauerstoff schnell oxydiert — deshalb viel besser zum Nachweis von $Fe(CN)_6''''$; es ließen sich auf diese Weise noch 0,4 mg $K_4Fe(CN)_6$/l nachweisen, gegenüber 2—40 mg $K_4Fe(CN)_6$/l bei Anwendung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Obwohl Kolthoff[908]) Vorländers Angaben für unzutreffend erklärt, widerspricht seine Arbeitsvorschrift zum Nachweis von CN′ dessen Anweisung nicht: 10 ccm der auf CN′ zu prüfenden Lösung werden mit 20 mg $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 10 Tropfen Carbonat-Bicarbonatgemisch (8 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ + 8 g $NaHCO_3$ in 100 ccm H_2O) versetzt und nach $^1/_2$ Stunde mit H_2SO_4 angesäuert; man findet so noch 2 mg CN/l; überschüssiges Alkali setzt die Empfindlichkeit herab.

Charakteristisch für $Fe(CN)_6'''$ sind die oben angeführten Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ (orangerot), $Cu^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$; das letzte fällt in ammoniakalischer Lösung (vgl. Karaoglanov, Dimitrinow[994])). Zur Unterscheidung von $Fe(CN)_6''''$ dient vor allem das Ausbleiben einer Reaktion mit ($Fe^{\cdot\cdot}$-freiem!) $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, sowie die Fällung von $Fe(CN)_6''''$ mit $Tl^{\cdot}$ + $Ca^{\cdot\cdot}$, die bei $Fe(CN)_6'''$ nicht erfolgt [1110]). In alkalischer H_2O_2-Lösung wird durch $Fe(CN)_6'''$ Sauerstoff entwickelt.

Nachweis von $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, CN′, CNS′ s. Feigl[841]), siehe ferner Curtman u. Mitarbeiter [1292]), [1308]).

Bestimmung von Ferro- und Ferricyaniden.

Gewichtsanalyse.

Trotzdem $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ zahlreiche, weniglösliche Salze und Doppelsalze bilden, ist durch Fällung mit Metallsalzen doch kaum eine einwandfreie quantitative Bestimmung möglich, weil die Niederschläge nur unter ganz bestimmten Bedingungen eine konstante Zusammensetzung haben, z. T. bei Auswaschen zur Kolloidbildung neigen, auch kaum durch Trocknen wasserfrei und gewichtskonstant zu erhalten sind, und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Insbesondere die Eisenferrocyanide sind zu quantitativen Bestimmungen nicht geeignet. Am ehesten dürften noch für $Fe(CN)_6''''$ Silber- und Bleisalz verwendbar sein. Die Fällung mit Benzidin ist von Cumming[1034]) beschrieben worden. Unter diesen Umständen erfordert die gewichtsanalytische Bestimmung der Ferro- oder Ferricyanide eine getrennte Ermittlung des darin enthaltenen Cyans und Eisens. Da weder das Eisen durch eines der sonst üblichen Reagentien fällbar, noch auch das Cyan ohne weiteres gewichtsanalytisch bestimmbar ist, so sind zur Feststellung des Eisen- und Cyangehaltes nur Wege verwendbar, die eine Zerstörung des Komplexes bedingen.

Der Cyangehalt ist vielfach ermittelt worden nach den Verfahren, die zur Bestimmung von C und N in organischen Stoffen üblich sind, also C durch Verbrennung, N nach Dumas. Durch Destillation mit verdünnter H_2SO_4 ist CN nicht quantitativ zu entfernen. Nach Scheele (1782) und Rose[152]) werden die Verbindungen der Ferri- oder Ferrocyanwasserstoffsäure durch Kochen mit HgO-Suspension zu $Hg(CN)_2$ umgesetzt, dessen Cyangehalt gewichtsanalytisch oder maßanalytisch zu bestimmen ist (vgl. Bellucci, Ricca[1002])).

Die Zerstörung der komplexen Eisencyanide zur Bestimmung des Eisens und anderer Metalle kann erfolgen:

1. durch Glühen, wobei C-haltiges Fe verbleibt, das durch Säuren gelöst wird;
2. durch Glühen mit Alkalicarbonat oder -hydroxyd;
3. durch Erhitzen mit HgO oder $HgSO_4$ (Rose[152]);
4. durch Erhitzen mit konzentrierter H_2SO_4 bis zur Verjagung aller Säure;
5. durch Kochen mit Persulfat in schwachsaurer Lösung[589, 998]).

(Berlinerblau wird durch Persulfat nicht unmittelbar angegriffen, sondern muß erst durch Alkali zerlegt werden.)

Die Wahl des Aufschlusses richtet sich nach den neben Eisen zu bestimmenden Basen und anderen Umständen.

Maßanalytische Verfahren.

Für die maßanalytische Bestimmung von $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ sind viele Verfahren ausgearbeitet worden, die bei löslichen Salzen unmittelbar anwendbar sind; bei unlöslichen Produkten wurden durch Alkalien die Eisencyanide in Lösung gebracht. Am wichtigsten sind die Oxydations-Reduktionsmethoden, doch kommen auch andere Arbeitsweisen in Betracht. Die Verfahren zur quantitativen Umwandlung von $Fe(CN)_6''''$ in $Fe(CN)_6'''$ und umgekehrt, die analytisch vielfach benutzt worden sind, werden unter Nr. 3 besprochen.

1. Bestimmungsmethoden für $[Fe(CN)_6]''''$.

Permanganatverfahren: In verdünnter saurer Lösung verläuft die Reaktion: $10\,Fe(CN)_6'''' + 2\,MnO_4' + 16\,H^{\cdot} \rightarrow 10\,Fe(CN)_6''' + 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H_2O$ (de Haën[115]), Gintl[184])) glatt; zu achten ist auf hinreichende Verdünnung und genügend Säure, weil sonst $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ als Trübung auftritt (Grützner[570]), Müller, Diefenthäler[728])). Elektrometrische Endpunktsbestimmung ist von Kelley, Bohn[914]), Kolthoff[972]), Müller, Lauterbach[974]) vorgeschlagen worden.

Jodometrische Verfahren: Für die Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ durch Jod spielt die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht der Reaktion $2\,Fe(CN)_6'''' + J_2 \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6''' + 2\,J'$ eine Rolle (S. B 528). In saurer Lösung erfolgt die Reaktion jedenfalls unvollständig (s. jodometrische Bestimmung von $Fe(CN)_6'''$). In neutraler Lösung fanden Rupp und Schiedt[559]) vollständige Oxydation, wenn sie Jodüberschuß 1 Stunde einwirken ließen und mit Thiosulfat zurücktitrierten.

Müller und Diefenthäler[728]) fanden auf diesem Wege zu wenig. Kolthoff[953]) jedoch erzielte gute Ergebnisse in neutraler Lösung (ohne Zusätze), wenn er Jodüberschuß bei 40° zusetzte und sogleich zurücktitrierte. — Von Rupp und Schiedt[559]) ist auch vorgeschlagen worden, die Oxydation in Bicarbonat- oder alkalitartrathaltiger Lösung vorzunehmen und mit Thiosulfat zurückzutitrieren; diese Arbeitsweisen sind nach experimenteller Prüfung (auch bei Anwendung von As_2O_3 zum Zurückmessen, vgl. [576])) von Müller, Diefenthäler[728]), Bollenbach[690]) und Kolthoff[953]) als unbrauchbar bezeichnet worden.

Von Lang[1072]) ist die Oxydation mit Hypojodit, von Oberhauser[1074]) die Titration mit Bromlösung beschrieben worden.

Weitere Verfahren: Burstein[1150]) titriert $Fe(CN)_6''''$ mit $Pb^{\cdot\cdot}$ unter Anwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als „Adsorptionsindikator". — Mehrere Arbeitsweisen, die auf der Bildung des sehr wenig löslichen $Benzidin_3(H_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ beruhen, sind von Cumming und Good[1034, 1125]) beschrieben. — Mehrfach ist zur maßanalytischen Bestimmung von $Fe(CN)_6''''$ der Weg gewählt worden, zuerst zu $Fe(CN)_6'''$ zu oxydieren (vgl. 3) und dies dann zu titrieren (s. Nr. 2).

Über die Bestimmung des $Fe(CN)_6''''$ nach Fällungsmethoden (Umkehrung der Metallbestimmung mit $Fe(CN)_6''''$) s. S. B 624. Bestimmung von $Fe(CN)_6''''$ neben CN′ und CNS′ s. Lang[1096]).

2. Bestimmungsmethoden für $[Fe(CN)_6]'''$.

Jodometrische Verfahren. Über Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $Fe(CN)_6''' + 2J' \rightleftarrows Fe(CN)_6'''' + J_2$ s. S. B 528. Die Reduktion von $Fe(CN)_6'''$ durch Jodion ist zuerst von Lenssen[112]) zur Bestimmung von $Fe(CN)_6'''$ angegeben worden; sie verläuft (bei Überschuß von J′) in neutraler, mineral- oder essigsaurer Lösung ziemlich, aber nicht ganz quantitativ. Mohr[135]) hat deswegen einen Zusatz von Zn¨ vorgeschlagen, wodurch das gebildete $Fe(CN)_6''''$ als $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ aus der Lösung entfernt und der quantitative Ablauf gesichert wird. Er selbst titriert das ausgeschiedene Jod in bicarbonatalkalischer Lösung mit Thiosulfat; richtiger ist es, in neutraler oder saurer Lösung zu titrieren (Müller, Diefenthäler[728]), Mecklenburg[730]), Lang[1034a])). Nach Müller[1043]) läßt sich potentiometrisch eine Zn¨-haltige $Fe(CN)_6'''$-Lösung unmittelbar mit J′ austitrieren, doch ist es zeitsparender, die Ferricyanidlösung in die J′-Lösung einfließen zu lassen. Von Kolthoff[907]) wird angegeben, daß in stark salzsaurer Lösung auch ohne Zn¨ gearbeitet werden kann, was Lang[1034a]) bestätigt. Konô[1076]) benutzt Benzol als Indikator; Feigl und Schummer[1075]) reduzieren mit $SbCl_3$ und titrieren den Überschuß in $KBrO_3$ zurück.

Maßanalytische Bestimmung mit Benzidin s. Cumming, Good[1135]). Titration mit $TiCl_3$ auch neben $Fe(CN)_6''''$, CN′, CNS′ s. Knapmann, Randall[870]); Anwendung von Ti‴ bei elektrometrischer Endpunktbestimmung s. Hendrixson[1008]) und Kolthoff, Tomiček[1040]).

Bestimmung von $Fe(CN)_6'''$ neben $Fe(CN)_6''''$, CN′ und CNS′ s. Lang[1096]).

Quantitative Umwandlung von $Fe(CN)_6'''$ in $Fe(CN)_6''''$ s. nächsten Abschnitt.

3. Quantitative Umwandlung $[Fe(CN)_6]''' \rightleftarrows [Fe(CN)_6]''''$ und Bestimmung beider Ionen nebeneinander.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig oder notwendig, vor der eigentlichen Titration das zu bestimmende Ferrocyanid in Ferricyanid (oder umgekehrt) zu verwandeln. Hierfür sind alle Oxydations- oder Reduktionsmittel geeignet, deren Überschuß sich beseitigen läßt, ohne daß das entstandene Produkt verändert wird. Ferricyanid wird quantitativ in Ferrocyanid verwandelt durch Aluminium, Natriumamalgam (Gintl[184])), Fe¨ + OH′ (Rupp, Schiedt[559]) nach Mohr, Maßanalyse), PbO in alkalischer Lösung (de Haën[115])) oder alkalische H_2O_2-Lösung (Rupp, Schiedt[559])). Ferrocyanid wird zur Umwandlung in Ferricyanid meist mit MnO_4' behandelt, dessen Überschuß man mit Oxalsäure (Mecklenburg[730])), KBr und Hydrazinsalz (Lang[1034a])) oder Nitrit und Harnstoff (Lang[1034a])) entfernt. Diese Reaktionen sind von Bedeutung, wenn Ferro- und Ferricyanid nebeneinander zu bestimmen sind; z. B. titriert man zuerst $Fe(CN)_6''''$ mit MnO_4', reduziert dann alles und titriert das Gesamt-$Fe(CN)_6''''$.

4. Ferro- und Ferricyanide als Ursubstanzen für Maßanalyse.

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ist von Gintl[184]) und Gwiggner[590]) als Urtiterstoff für Permanganat vorgeschlagen worden; mehrfaches Umkristallisieren des Handelspräparates und Trocknen über $CaCl_2$ soll zur Reinigung genügen. Der Endpunkt wird zweckmäßig potentiometrisch bestimmt (Kolthoff, Maßanalyse II, (1928) 276).

$K_3Fe(CN)_6$ — umkristallisiert und bei 100° getrocknet — wird von Kolthoff[907]) und Laur[1163]) als Ursubstanz für Thiosulfatlösungen vorgeschlagen.

Ferro- und Ferricyanide als Reagentien.

In der qualitativen Analyse.

Die wichtigsten Ionenreaktionen, die zum Nachweis von Metallen durch $Fe(CN)_6''''$ oder $Fe(CN)_6'''$ dienen, sind bereits auf S. B 619 angegeben. Weitere, für analytische Zwecke verwertbare Angaben findet man bei der Beschreibung der Ferro- und Ferricyanide. Die durch $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ in saurer, neutraler und ammoniakalischer Lösung von Metallsalzen entstehenden Niederschläge sind von Luckow[419]) und [428]) zusammengestellt worden. Nach Kolthoff[884]) kann man von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ in Bicarbonatlösung durch $Fe(CN)_6''''$ noch 0,5 mg/l nachweisen; nach Mindalew[1063]) ist durch $Fe(CN)_6''''$ in Gegenwart von NH_3 noch 1,5 mg Co/l durch Rotfärbung zu erkennen. Nakaseko[1233]) gibt an, daß man in schwachsaurer Lösung noch 0,3 mg $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/l mit $Fe(CN)_6''''$ nachweisen kann.

Durch Fluorion werden die Reaktionen zwischen $Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Fe(CN)_6'''$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ sehr beeinträchtigt (Nicklès[199]), E. Müller[836]), Szebellédy[1252]), van Urk[1287])). Auch Oxalsäure und ähnliche Komplexbildner stören (vgl. hierzu „Nachweis von $Fe(CN)_6''''$", S. B 619).

Für den Nachweis von $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$. $Cs^{\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ kann $Ca_2Fe(CN)_6$ oder ein Gemisch von $Na_4Fe(CN)_6 + CaCl_2$ dienen, welches mit den genannten Ionen, nicht aber mit $Na^{\cdot}$ oder $Li^{\cdot}$, (evtl. unter Zusatz von Alkohol) wenig lösliche Niederschläge $CaR_2^I[Fe(CN)_6]$ liefert, wobei z. T. sogar das einwertige Metall quantitativ gefällt wird. (Gaspar und Mitarbeiter[1108a, 1109, 1110])) (vgl. auch Nachweis von $Fe(CN)_6''''$). Zum Nachweis von $Ca^{\cdot\cdot}$ nach demselben Prinzip wendet I. Tananajew[1210]) $K_4Fe(CN)_6$ in essigsaurer Lösung an.

$Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ sind vielfach auch zur Untersuchung und Trennung von organischen Stoffen benutzt worden, z. B. bei Stickstoffbasen, Alkaloiden[1012]) oder Eiweißstoffen[885]); einige nähere Angaben und Literatur findet man S. B 483 und B 543.

Ferro- und Ferricyanide als Maßflüssigkeiten.

Oxydations-Reduktionsmethoden. Die oben beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ sind meist umkehrbar und können demnach auch — besonders elektrometrisch — zur Ermittelung von MnO_4', J' usw. dienen. Ferrocyanid ist — ebenfalls elektrometrisch — auch zur Bestimmung des Cl_2 und Br_2 von del Fresno[1069]) benutzt worden; $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ in Alkalicarbonatlösung läßt sich durch $Fe(CN)_6'''$ titrieren (Tomiček[1077])).

Fällungsmethoden. Schwermetallionen liefern vielfach mit $Fe(CN)_6''''$ weniglösliche Niederschläge, die aber meist Alkali enthalten und nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung haben (vgl. S. B 516 und Luckow[419, 428])). Man hat diese Reaktion häufig zur maßanalytischen Bestimmung von Metallen heranzuziehen versucht, wobei man früher den Endpunkt durch Indikatoren (Tüpfeln mit $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ usw.) feststellte, während neuerdings die potentiometrische Arbeitsweise oder das Leitfähigkeitsverfahren (Kolthoff[1000])) bevorzugt werden. Soweit diese Untersuchungen über die Zusammensetzung der Niederschläge Auskunft geben, sind sie bereits bei den Ferrocyaniddoppelsalzen (S. B 518) besprochen, insbesondere findet man dort auch die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen von Treadwell und Chervet[970, 1005]), die den Einfluß des jeweilig vor-

handenen Alkalimetalles auf die Zusammensetzung des Niederschlages erkennen lassen (S. B 516). Aus ihren Versuchen ergibt sich, daß man bei den maßanalytischen Bestimmungen das vorgeschriebene Alkaliferrocyanid benutzen muß. Bei der Ausführung der elektrometrischen Methode mit $Fe(CN)_6''''$ ist nach Müller[922]) zu beachten, daß eine Elektrode aus dem zu bestimmenden Metall (z. B. Zn) vielfach nicht verwendbar ist, weil sie am Ende der Titration nicht konzentrationsrichtig anspricht (Passivierung); Müller[922]) setzt deswegen bei Beginn der Messung etwas $Fe(CN)_6'''$ zu und benutzt eine Platinelektrode, welche das $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$-Potential anzeigt, das bei Verschwinden von $Fe(CN)_6''''$ (durch Ausfällung) sprunghafte Änderung erleidet.

Für die praktische Analyse hat der sehr große Arbeitsaufwand auf diesem Gebiet nur mäßige Erfolge erzielt; außer der Zinkbestimmung mit $[Fe(CN)_6]''''$ (nach Galetti[473a])) hat kaum ein anderes Verfahren praktische Bedeutung erlangt. Es mag daher genügen, für einige wenige Metalle auf die Ergebnisse der Versuche und neuere Literatur hinzuweisen.

Maßanalysen mit $[Fe(CN)_6]''''$.

Silber (vgl. S. B 516). Potentiometrisch erhält man 2 Sprünge, die den Verbindungen $KAg_3[Fe(CN)_6]$ und $Ag_4[Fe(CN)_6]$ entsprechen, aber keine hinreichend genaue Bestimmung zulassen (Niemz[928a])).

Kupfer ($Cu^{\cdot\cdot}$). Die bereits früher (S. B 580 ff.) mitgeteilten Versuche über die Fällung von $Cu^{\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6''''$ lassen erkennen, daß Niederschläge wechselnder Zusammensetzung auftreten; daher ist dies Verfahren nicht anwendbar (Hedrich[913]), Müller[922])). Potentiometrische Titration mit $Li_4Fe(CN)_6$ in alkoholischer Lösung gibt nur Näherungswerte (Müller, Takegami[1212])).

Blei (vgl. S. B 516) ist in neutraler Lösung potentiometrisch [928a, 1007, 1242a]) mit $Fe(CN)_6''''$ bestimmbar, ebenso konduktometrisch (Kolthoff[1000])); der Niederschlag ist $Pb_2(Fe(CN)_6)$. Bestimmung neben Zn siehe Müller, Gäbler[1007]).

Zink. Die umfangreiche Literatur über die praktisch wichtige maßanalytische Bestimmung von $Zn^{\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6''''$ und $UO_2^{\cdot\cdot}$ als Indikator findet man bei den Doppelferrocyaniden, S. B 522. Die potentiometrische Bestimmung ist nach [857, 913, 886, 1006]) sehr genau, nach Kolthoff[972, 1001, 1037]) mit einem Fehler von 1% behaftet. Gemeinsame Bestimmung von Zink und Blei s. [1007]).

Cadmium (vgl. S. B 519) liefert potentiometrisch nach Treadwell, Chervet[970]) und Fr. Müller[1006]) richtige Werte bei Anwendung von $Na_4Fe(CN)_6$.

Kalium. Unter Anwendung einer $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung läßt sich K potentiometrisch bestimmen (Rauch[1151])).

Maßanalysen mit $[Fe(CN)_6]'''$.

Konduktometrisch lassen sich mit $[Fe(CN)_6]'''$ Cu, Cd, Co, Ni nach Kolthoff[1000]) bestimmen.

Kolloidchemie der Eisencyanverbindungen.

Die Beziehungen der Eisencyanide zur Kolloidchemie sind sehr mannigfaltig. Die Berlinerblauarten und Kupferferrocyanid sind nur als Kolloide löslich, und diese Sole sind vielfach zur Untersuchung allgemeiner kolloidchemischer Fragen herangezogen worden. $[Fe(CN)_6]''''$ und $[Fe(CN)_6]'''$ finden häufig Verwendung, wenn das Verhalten von Kolloiden gegen hochgeladene Anionen zu prüfen ist. Das Gel des Kupferferrocyanids ist Prototyp der halbdurchlässigen Wand, deren Verhalten besonders an dieser Verbindung studiert wurde. Hieraus ergibt sich für diesen Abschnitt folgende Einteilung:

Sole der Ferro- und Ferricyanide,
Gele der Schwermetallferrocyanide (halbdurchlässige Wände),
Verhalten von $[Fe(CN)_6]''''$ und $[Fe(CN)_6]'''$ in Kolloidsystemen.

Sole der Ferro- und Ferricyanide.

Hydrosole der Eisencyanblauarten*).

Allgemeines. Während bei den rein chemischen Untersuchungen der Eisencyanblauarten die Frage nach der rationellen Formel der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Produkte im Vordergrunde steht, tritt dieser Gesichtspunkt bei den kolloidchemischen Forschungen ganz zurück. Man findet zwar gelegentlich die Unterscheidung von Berliner- und Turnbullsblau, aber im allgemeinen werden alle blauen Fe^{II}-Fe^{III}-Cyanidsole als Berlinerblausole bezeichnet. Ihre analytische Charakterisierung fehlt fast immer, und nur die (auch nicht stets) mitgeteilten Darstellungsverfahren liefern Anhaltspunkte, um verschiedene Angaben vergleichen zu können. Da zudem in vielen Fällen die Beschreibung der Versuche keineswegs eindeutig ist, so wird man die hier zusammengestellten Angaben, insbesondere die Zahlenwerte, mit der gebotenen Vorsicht aufzunehmen haben.

Darstellung. Die Herstellung der verschiedenen Eisencyanblauarten in fester Form ist bereits besprochen worden (S. B 571); es wurde auch darauf hingewiesen, daß alle diese Stoffe Kolloidnatur besitzen und daß die „löslichen" Arten mit reinem Wasser, die unlöslichen (mit wenigen Ausnahmen) durch geeignete Peptisationsmittel in Sole zu verwandeln sind (Dispersion). Man kann derartige Sole aber auch unmittelbar aus den Elektrolytlösungen der Komponenten erhalten (Kondensation).

Kondensationsmethode. Es wurde früher angegeben, daß „lösliches" Blau als Gel ausfällt, wenn $Fe^{\cdots}$ mit einem Überschuß von $[Fe(CN)_6]''''$ behandelt wird; dies gilt jedoch nur dann, wenn der Überschuß nicht zu groß ist, oder wenn hinreichend andere Elektrolyte zum Aussalzen vorhanden sind. Im allgemeinen wird bei vorsichtigem Zusatz von $Fe^{\cdots}$ zu einer $[Fe(CN)_6]''''$-Lösung ein Sol gebildet, das erst ausflockt, wenn man sich dem Verhältnis $Fe^{\cdots} : Fe(CN)_6'''' = 1 : 1$ nähert.

*) Organosole s. S. B 632.

Ein Versuch von Zsigmondy[1153]) läßt dies erkennen: Es wurden 30 ccm 0,1-m-$K_4Fe(CN)_6$ mit 0,1-m-$FeCl_3$ titriert. Bis zum Zusatz von 26 ccm $Fe^{\cdots}$ blieb die Lösung klarblau und verbreitete sich gleichmäßig auf Fließpapier, bei 27 ccm trat teilweise Fällung ein, bei 28 ccm war die Fällung fast, und bei 29 ccm ganz vollständig, so daß im Filtrat weder $Fe^{\cdots}$ noch $Fe(CN)_6''''$ nachweisbar waren; bei 30,2 ccm war im Filtrat $Fe^{\cdots}$ in Spuren nachweisbar. Vgl. hierzu die Versuche von Müller (S. B 568). Durch Verschwinden des peptisierenden $Fe(CN)_6''''$ und Anwachsen des fällenden KCl wird die Ausflockung bewirkt. Haltbare Sole erhält man nach Zsigmondy[1153]) aus 0,2%iger $K_4Fe(CN)_6$- und frischer 0,5%iger $FeCl_3$-Lösung, wenn von der letzten 1% weniger angewandt wird, als zur Fällung erforderlich. Derartige Lösungen lassen sich natürlich durch Dialyse in gewissem Umfange von Elektrolyten befreien.

Dispersionsmethoden. Die nach den früher beschriebenen Verfahren erhaltenen „löslichen" Blausorten (S. B 571) liefern mit reinem Wasser ein Sol (meist schon beim Auswaschen), wenn die elektrolythaltige Lauge entfernt ist. Da sie vorwiegend die Zusammensetzung $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ haben, so kann man dies Verhalten so auffassen, daß diese Produkte ihr Peptisationsmittel ($[Fe(CN)_6]''''$) mit sich führen.

Bei den „unlöslichen" Blauarten (ausgenommen die nicht solbildenden Arten von Williamsons Violett, S. B 575) erfolgt die Solbildung nur bei Anwendung eines Peptisationsmittels (Literatur bei den einzelnen Blausorten); als solche werden vorwiegend benutzt $K_4Fe(CN)_6$, Oxalsäure, neutrale und saure Alkali- oder Ammoniumoxalate, ferner Tartrate und Salze (nicht Ester), andere Oxysäuren (Pappada[796])). Über die günstigen Mengen der Peptisationsmittel s. bei Flockung (S. B 628). Durch Dialyse lassen sich überschüssige Elektrolytmengen aus derartigen Lösungen entfernen; ein Beispiel für die nach Dialyse im Sol verbleibende Menge Peptisationsmittel s. bei Dichte des Sols (S. B 627).

Nach v. Buzágh[1247]) verläuft die Peptisation von Berlinerblau mit $K_2C_2O_4$ als autokatalytische Reaktion erster Ordnung, so daß

$$k = \frac{1}{t\,(1+c)} \ln \frac{1+c\,x}{1-x}$$

Es ist x die zur Zeit t peptisierte Menge, wenn die gesamte peptisierbare Menge = 1 (Zeit = ∞). c ist eine Konstante.

Eigenschaften der Sole.

Teilchengröße, Farbe. Ein dialysiertes, tiefblaues Sol aus $Fe^{\cdots} + Fe(CN)_6''''$-Überschuß ließ äußerst feine Submikronen erkennen[668]). Nach Bachmann[891]) zeigt die aus $Fe^{\cdots} + Fe(CN)_6''''$ hergestellte Lösung im Ultramikroskop und bei Ultrafiltration um so kleinere Teilchen, je mehr $Fe(CN)_6''''$ als Peptisationsmittel angewandt wird, gleichzeitig wird die zuerst blaue Farbe lichtgrün; die grüne Farbe soll durch Zusammenwirken des Berlinerblau mit dem durch Hydrolyse gebildeten $Fe(OH)_3$-Sol zustande kommen; hierbei ist nicht berücksichtigt, daß $Fe(CN)_6''''$ im Überschuß Berlinerblau z. T. unter Bildung von Ferro-ferri-ferrocyanid reduziert und dabei selbst in $Fe(CN)_6'''$ übergeht. Nistler[1341b]) fand für ein käufliches, lösliches Berlinerblau im Sol von 0,016—0,125 Gew.-% bei 18° den Teilchenradius = 114×10^{-8}. Über Filtration von Berlinerblausol durch Eisessigkollodiumfilter s. Bechhold[681]). Auf Grund des ultramikroskopischen Funkelphänomens ist die Gestalt der Teilchen nicht kugelförmig (Szegvari[1057])).

Der Tyndalleffekt ist vielfach beobachtet worden, z. B. Biltz, Geibel[668]), Bachmann[891]).

Ladung. Das durch $Fe(CN)_6''''$ peptisierte Berlinerblau wandert zur Anode und ist daher negativ geladen [785, 891, 1126]. Wird das Sol durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ausgeflockt, so zeigen die zu einer Membran zusammengepreßten Flocken nach elektroosmotischen Versuchen von Choucroun[1028]) gleichfalls negative Ladung, so daß die Ausflockung nicht durch Neutralisation der Oberflächenladung bedingt wäre. Bachmann[891]) konnte aus $Fe(CN)_6''''$ und Überschuß von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sehr feine (fast klare) Suspensionen erhalten, deren Teilchen positiv geladen waren. Diese Suspensionen ließen einen Niederschlag fallen, der beim Schütteln wieder eine fast vollkommen klare Flüssigkeit gab.

Dichte. Ein durch Peptisation von $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ mit $Na_4Fe(CN)_6$ erhaltenes Sol, dessen Konzentration durch Einengen im Vakuum verändert wurde, zeigte nach Gatterer[1135]) die folgenden Dichtewerte, von denen ein Teil interpolier, ist (Auszug).

Tab. 41. Dichte von Berlinerblausolen.

Gehalt des Sols an				$d^{t^0}/4^0$ (Vakuum) bei					
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$		$Na_4[Fe(CN)_6]$							
Aeq./l × 10³	%	Aeq./l × 10³	%	5°	10°	15°	20°	25°	30°
126	0,94	8	0,06	1,0059	1,0054	1,0049	1,0040	1,0029	—
250	1,79	16	0,12	—	1,0111	1,0105	1,0096	1,0085	1,0067
510	3,65	30	0,23	1,0242	1,0239	1,0233	1,0224	1,0213	—
1030	7,36	62	0,47	—	1,0467	1,0462	1,0454	1,0442	1,0427

Die Dichte ist linear von der Konzentration abhängig[1135]). Die Gehalte an $Na_4Fe(CN)_6$ sind direkt bestimmt.

Zähigkeit. Für ein mit $Na_4Fe(CN)_6$ peptisiertes Berlinerblau fand Gatterer[1135]) folgende relative Zähigkeiten η/η_{H_2O} bei 25° (Ostwald-Viskosimeter); (vgl. hierzu die Dichtetabelle wegen Elektrolytgehaltes).

% Berlinerblau	0,94	1,79	3,91	7,36
(25°) η/η_{H_2O} =	1,170	1,361	2,104	7,452

Chakravarti und Dhar[1172]) erhielten für ein mit $K_2C_2O_4$ peptisiertes und drei Tage dialysiertes Sol:

g $Fe_4[Fe(CN)_6)_3]/l$ =	13,23	6,61	3,30
(25°) η/η_{H_2O} =	1,065	1,039	1,016

Der Temperaturkoeffizient von η ist nach denselben Autoren[1172]) von 25—35°: 1,24, von 35—45°: 1,21, entspricht also dem des Wassers; beim Altern nimmt η etwas ab.

Den Einfluß von Elektrolytzusätzen auf die Zähigkeit von Blausolen haben Chakravarti und Dhar[1172]) untersucht. Es wurden 20 ccm Sol (s. Tabelle) mit 5 ccm Wasser oder einer Elektrolytlösung versetzt, die a Mol/l enthielt. Das Sol I war mit $K_2C_2O_4$ peptisiert und drei Tage dialysiert; Sol II war durch Auswaschen von Berlinerblau bis zur Solbildung hergestellt.

Tab. 42. Zähigkeit von Berlinerblausolen mit Elektrolytzusätzen.

Sol I, 13,23 g/l; 25° Zusatz: KCl-Lösung mit aMol/l					Sol II, 4,7 g/l; 25° Zusatz: $K_4Fe(CN)_6$-Lösung mit aMol/l				
a =	0	0,002	0,01	1	0	0,002	0,01	0,02	0,01
η/η_{H_2O} =	1,10	1,12	1,07	1,17	1,078	1,052	1,048	1,035	1,031

Elektrisches Leitvermögen. Für dasselbe Sol, welches bei den Dichtebestimmungen benutzt wurde, erhielt Gatterer[1135]) die in der Tab. 43 verzeichneten

Werte (18°) des spezifischen Leitvermögens ($\varkappa_{18}$). (N = Aeq./l; 1 Aeq. = $^1/_{12}$ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ = $^1/_4$ $Na_4Fe(CN)_6$).

Tab. 43. Elektrisches Leitvermögen und Gefrierpunkte von Berlinerblausol (Gatterer[1135]).

Gehalt im Sol	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 = N \cdot 10^3$ =	126	370	510	896	Aeq./l
	$Na_4[Fe(CN)_6] = N \cdot 10^3$ =	8	22	30	56	,,
für das Sol:	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$ =	359	750	992	1575	(rec Ohm ?)
für das $Na_4Fe(CN)_6$:	$\varkappa_{18} \cdot 10^6$ =	900	2100	2700	4300	(,, ,,)
Gefrierpunkte	Δ =	—0,012°	0,019°	0,020°	0,040°	

Für die in der zweiten Zeile angegebenen Konzentrationen an $Na_4Fe(CN)_6$ würden sich in reinem Wasser die $\varkappa$-Werte von Zeile 4 ergeben; es ist demnach das Leitvermögen des Sols (Zeile 3) viel geringer als das des in ihm enthaltenen Peptisierungsmittels.

Weitere Einzelzahlen bei Dhar, Chakravarti[1171a]).

Für die *Gefrierpunkte* eines Sols (Darstellung s. bei Dichte) fand Gatterer[1135]) die in Tab. 43 angegebenen Werte, die natürlich zum größten Teil durch das Peptisationsmittel bedingt sind.

Lösungsvermögen für CO_2 und C_2H_2. Die Löslichkeiten von CO_2 und C_2H_2 in Berlinerblausolen verschiedenen Gehaltes (Darstellung und Elektrolytgehalt s. bei Dichte) sind von Gatterer[1135]) bestimmt worden; es bedeutet „Löslichkeit" das von der Volumeneinheit der Flüssigkeiten aufgenommene Gasvolumen (nach Ostwald).

Tab. 44. Lösungsvermögen des Sols für CO_2 und C_2H_2

t° C	Löslichkeit von CO_2 in	Sol von			Löslichkeit von C_2H_2 in	Sol von		
	H_2O	0,896 n = 6,42%	0,51 n = 3,65%	0,126 n = 0,91%	H_2O	1,028 n = 7,37%	0,548 n = 3,93%	0,250 n = 1,79%
10	1,240	1,255	1,264	1,258	1,382	1,282	1,339	1,358
20	0,936	0,951	0,961	0,955	1,126	1,044	1,088	1,102
25	0,826	0,842	0,850	0,844	1,030	0,953	0,994	1,007

Diffusionskoeffizient, $\Delta \cdot 10^6$ in cm²/sec = 0,176 (18°) im Konzentrationsbereich 0,016—0,125 Gew.% für Sol aus käuflichem Berlinerblau (Nistler[1341b])).

Flockung der Berlinerblausole.

Die Blausole sind im allgemeinen sehr beständig, und jahrelang haltbar (Berzelius, Lehrbuch II, 2, 765, Lachs, Lachmann[1126])); mit wachsendem $K_4Fe(CN)_6$-Gehalt nimmt die Haltbarkeit zu (Duclaux[687a]), Rossi, Marzari[1176])); doch gilt dies nach Gapon[1313]) nur in gewissen Grenzen; ist $\alpha = K_4Fe(CN)_6/FeCl_3$, so ist bei sehr kleinen Werten von α und bei $\alpha = 1$ bis 3 die Stabilität am höchsten, oberhalb $\alpha = 3$ nimmt sie wieder ab. — Sehr stabilisierend wirken auch C_2O_4''-Ionen, doch sind die Angaben über zweckmäßige Mengen sehr verschieden.

Ausflockung durch physikalische Faktoren. Über den Einfluß einer Erwärmung auf die Beständigkeit scheinen bestimmte Angaben nicht vorhanden zu sein. Durch Sonnenlicht werden die Sole koaguliert (Schoras[217])), was Ghosh und Dhar[1139]) durch Zerstörung des Stabilisators ($H_4[Fe(CN)_6]$?) im Licht erklären. Turpain und de Lavergne[1239]) fanden, daß sich die Kolloidteilchen um ein Eisenteilchen sammeln, wenn ein Magnetfeld angelegt wird.

Flockung durch Salze. Daß durch Salze die Blausole ausgeflockt werden, war schon Berzelius (s. oben) bekannt.

Da das Berlinerblausol im allgemeinen negativ geladen ist, so sind wesentlich die Kationen bei der Flockung wirksam. Von Yajnik und Bhatia[1107]) ist die flockende Wirkung einer großen Zahl von Salzen auf dialysierte Sole von Berliner- und Turnbullsblau untersucht worden; da ihre Elektrolytkonzentrationen jedoch in g/l angegeben sind, sind sie erst nach Umrechnung vergleichbar, sie zeigen aber jedenfalls, daß die Schulze-Hardysche Regel (Zunahme der Flockung bei steigender Ladung des Elektrolyten) im großen und ganzen zutrifft; dasselbe hatte auch Pappadà[748]) festgestellt.

Von Lachs und Lachmann[1126]) sind für ein Sol aus 0,2%iger $K_4Fe(CN)_6$- und 0,5%iger $FeCl_3$-Lösung folgende Flockungswerte (γ in Millimol/l Endkonzentration) gefunden worden:

Elektrolyt	Nitrat von			Sulfat von			Nitrat von			
	Li	K	Cs	$^1/_2\,Li_2$	$^1/_2\,K_2$	$^1/_2\,Cs_2$	Mg	Ca	Sr	Ba
γ =	130	40	7	$\sim$1000	72	7	5,7	4,5	2,9	1,1

Auch hier zeigt sich der Einfluß der Wertigkeit; bemerkenswert ist, daß die Flockungswirkung mit dem Atomgewicht und der Adsorptionswärme der Ionen an Kohle steigt, und daß Sulfate z. T. wirksamer sind als Nitrate. Hingewiesen sei auch noch auf den Zusammenhang zwischen Fällungsvermögen und Fähigkeit zur Doppelsalzbildung. Weitere Zahlen bei Rabinerson[1174]) und Ghosh, Dhar[1088]).

Für die Änderung der Flockungswirkung einiger Elektrolyte bei Änderung der Solkonzentration fanden Weiser und Nicholas[949]) an einem mit $K_4Fe(CN)_6$ peptisierten und 8 Tage dialysierten Berlinerblau mit 8 g/l folgende Werte:

Konzentration des Sols in %		=	100	75	50	25	10
γ in Milliäq./l des Elektrolyten	KCl	=	89,6	87,5	85,4	81,2	77,1
	$BaCl_2$	=	4,25	3,33	2,75	2,16	1,67
	$AlCl_3$	=	2,20	1,63	1,13	0,50	0,21

Wolshin[744]) fand gleichfalls an einem mit Oxalsäure peptisierten Sol mit steigender Verdünnung des Sols eine Zunahme der Flockungswirkung (vgl. Fig. Ch. Zbl. 1910, II, 1853). Dies widerspricht einer Regel von Burton und Bishop[939]). Weiterhin schließt Wolshin aus Diskontinuitäten seiner Kurven, daß bei Änderung der Solkonzentration sich verschiedenartige Niederschläge bilden.

Flockung durch Säuren. Nach Weir[1087]) erfolgt die Flockung durch HCl, H_2SO_4, Citronensäure bei $p_H = \sim 1{,}9$, während Essigsäure schon bei $p_H = 2{,}7$ fällt; hierbei werden weder $H^{\cdot}$ noch Anionen wesentlich adsorbiert, wohl aber das Oxalation, was mit dessen stark peptisierender Wirkung übereinstimmt. Durch Oxalsäure erzeugte und dialysierte Sole werden durch C_2O_4'' überhaupt nicht, andere erst bei sehr niedrigem p_H ausgeflockt.

Flockung durch Elektrolytgemische. Rabinerson[1174]) hat die Flockung durch KCl-$BaCl_2$-, $NaCl$-$BaCl_2$- und $BaCl_2$-$K_3Fe(CN)_6$-Gemische untersucht und die recht verwickelten Ergebnisse in Kurven dargestellt; bei den beiden letzten Paaren tritt Antagonismus auf, dadurch bedingt, daß Cl' stabilisierend wirkt. In derselben Weise deuten auch Ghosh und Dhar[1088, 1139a]) ihre Ergebnisse an den Salzpaaren KCl-$BaCl_2$, KCl-KNO_3, $MgCl_2$-$BaCl_2$ und $BaCl_2$-$AlCl_3$, deren Zahlen nicht mitgeteilt werden, weil die Konzentrationsangaben zweifelhaft sind. Bei den Paaren HCl-KCl und HNO_3-KNO_3 wurde starke Sensibilisierung durch die Säuren

(Herabsetzung der Fällungswerte) gefunden. Ferner zeigte sich bei den Salzgemischen „Akklimatisation", d. h. Zunahme des Fällungswertes, wenn der fällende Elektrolyt in kleinen Anteilen nach längerer Zeit zugesetzt wird.

Flockung und Stabilisierung durch andere Kolloide. Ausflockung von Berlinerblausol durch positives $Fe(OH)_3$-Sol hat Bechhold[681]) beobachtet. Rabinerson[1127]) fand, daß die vollständige Fällung nur bei einem bestimmten Mengenverhältnis stattfindet; mit Solen von 0,05% Berlinerblau und 0,1% $Fe(OH)_3$ war das Verhältnis 1 : 2.

Gelatine und Gerbsäure fördern (sensibilisieren) in kleinen Mengen die Koagulation durch Elektrolyte, wirken bei größerer Konzentration aber schützend, wie folgende Versuche von Ghosh und Dhar[1245]) zeigen: Von einem mit $K_4Fe(CN)_6$ peptisierten und lange dialysierten Sol mit 12,2 g/l wurde 1 ccm mit steigenden Mengen einer 1%igen Gelatinelösung versetzt, auf 10 ccm verdünnt und dann durch Elektrolyte gefällt (1 Stunde).

Gelatinelösung in ccm		=	0	0,05	0,10	0,20	0,30	1,50
Fällungswerte in ccm von	nKCl	=	0,80	0,75	0,70	0,80	0,90	—
	0,02 n$BaCl_2$	=	0,60	0,55	0,55	0,60	0,75	—
	0,25 nHCl	=	0,45	0,35	0,30	0,20	—	0,50

Bei HCl ist die Wirkung sehr deutlich. Ähnliche Zahlen für Gerbsäure.

Adsorption durch verschiedene Stoffe. Berlinerblau wird nach Wedekind und Fischer[1171]) von vielen gelartigen Hydroxyden aus seinem Sol adsorbiert, in erster Linie von $Fe(OH)_3$ unter Schwarzfärbung, worauf die S. B 249 beschriebene Reaktion zwischen $Fe(OH)_3$ und HCN zurückzuführen ist. Die Hydroxyde von Al, Mg, Th und den seltenen Erdmetallen adsorbieren schnell, doch verschwindet die Färbung des Substrates allmählich vollständig. Die Hydroxyde von Zr und Dy sowie gelbes HgO entfärben ohne Adsorption das Sol bei Raumtemperatur, adsorbieren aber bei 0°. Keine Adsorption zeigen die Hydroxyde von TiO_2, WO_3, Ta_2O_5 und PbO.

Auch frischgefälltes $BaSO_4$ färbt sich in Sol blaugrün (Wohlers[690a])) und ebenso adsorbieren plastische Tone (Rohland[773])).

Hydrosole von Kupferferrocyanid.

Darstellung.

Die Herstellung des reinen $Cu_2[Fe(CN)_6]$ und der verwandten K-haltigen Produkte im festen Zustand ist früher, S. B 580, beschrieben worden.

Es gelingt, durch Zusatz unzureichender $Cu^{\cdot\cdot}$-Mengen zu $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen unmittelbar Sole zu erhalten, die durch Dialyse gereinigt werden können (Graham[151])); nach Henri und Mayer[606]) nimmt die Menge des gelösten Kolloids bei steigender $Cu^{\cdot\cdot}$-Menge wieder ab.

In den meisten Fällen hat man $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Sole durch Peptisation hergestellt, indem man zuerst das $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ausfällte, auswusch und dann in Lösung brachte. Nach Sen und Mehrotra[1091, 1090]) findet die Solbildung bereits nach vollständigem Auswaschen durch reines Wasser statt. Nach Graham[151]) ist warme Ammoniumoxalatlösung als Peptisationsmittel gut verwendbar (s. auch Biltz[607])), nicht aber $H_2C_2O_4$ und $K_2C_2O_4$. Pappadà[763]) benutzte mit Erfolg warme Ammoniumsulfatlösungen. Sehr wirksam zur Peptisierung ist auch $K_4Fe(CN)_6$-Lösung. (Chakravarti, Dhar[1172])). Die derartig gewonnenen Lösungen werden durch Dialyse

gereinigt (vgl. Duclaux[614])). Über Erzeugung des kolloiden $Cu_2[Fe(CN)_6]$ in Gelatinelösungen und Gallerten s. Lobry de Bruyn[538a]) und Hausmann[618a]), sowie S. B B 635.

Eigenschaften.

Ladung. Das Sol ist negativ und behält diese Ladung auch bei Ausflockung durch $Cu^{\cdot\cdot}$ (Choucroun[1028])). Nach Mukherjee und Mitarbeitern[1159]) sinkt die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit beim Verdünnen.

Zähigkeit. Ein ausgewaschenes, mit $K_4Fe(CN)_6$ peptisiertes und 8 Tage dialysiertes Sol mit 8,5 g/l hatte bei 25° $\eta/\eta_{H_2O} = 1{,}058$ nach Verdünnen auf das doppelte Volumen, $\eta/\eta_{H_2O} = 1.029$. Der Temperaturkoeffizient des Sols war 1,27 (25—35°) und 1,21 (35—45°), stimmte demnach ziemlich mit denen des H_2O (1,24, 1,21) überein, woraus auf eine Hydratation der Teilchen geschlossen wird[1172]).

Der Einfluß eines Elektrolytzusatzes auf die Zähigkeit ergibt sich aus den folgenden Tabellen; es wurden 20 ccm des obigen Sols (8,5 g/l) mit je 5 ccm H_2O oder einer Elektrolytlösung von a Mol/l versetzt und dann η bestimmt bei 25°.

Tab. 45. Zähigkeit elektrolythaltiger $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Sole bei 25°.

	Zusatz: KCl-Lösung (5 ccm)				Zusatz HCl-Lösung (5 ccm)				Zusatz $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (5 ccm)		
a =	0*)	0,002	0,02	0,04	0*)	0,002	0,02	0,1	0,002	0,02	0,1
η/η_{H_2O} =	1,032	1,009	1,089	1,125	1,033	1,038	1,150	1,162	1,023	1,055	1,095

Beständigkeit und Flockung der Sole. Kupferferrocyanidsol ist recht beständig, es läßt sich sogar ohne Veränderung erwärmen (Graham[151]), Sen, Mehrotra[1091])). Die Stabilität wächst mit steigendem Gehalt an Peptisierungsmittel ($K_4Fe(CN)_6$ nach Duclaux[614])), doch ist dies nur in beschränktem Maße zutreffend, wie die Tab. 46 zeigt. Über die Einwirkung des Lichtes s. Roy[1291]).

Flockung durch Elektrolyte. Als negatives Sol wird $Cu_2[Fe(CN)_6]$ im wesentlichen durch Kationen ausgeflockt; hierbei gilt nach Pappadà[763]) für Kationen verschiedener Wertigkeit die Schulze-Hardysche Regel. Dies wird bestätigt durch folgende Flockungswerte γ (Milliaeq./l) von Sen[1090]) an einem Sol mit 0,4 g/l Endlösung (Darstellung s. unten)

für	KCl	NaCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$MgSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$	$Ce(NO_3)_3$	$Th(NO_3)_4$
γ =	35,6	92,5	0,92	1,08	1,52	0,18	0,10	0,15

Während bei den Salzen von Mg, Ba, Al die Natur der Anionen nur geringe Unterschiede von γ bedingen, sind diese beträchtlich bei den K-Salzen, wie folgende Reihe zeigt:

für	KCl	KBr	KJ	KNO_3	KNO_2	K_2SO_4	K_2HPO_4	$K_2C_2O_4$	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4(Fe(CN)_6$
γ =	35,6	27,5	100	28,7	79,0	47,5	47,5	170	205	260

Bei Verdünnung des Sols (1 : 4) wird γ für ein- und zweiwertige Kationen um 30—50% gesteigert, für drei- und vierwertige Kationen um ebensoviel vermindert. Bemerkenswert ist, daß $Fe(CN)_6''''$ — das Peptisierungsmittel — bei höheren Konzentrationen flockend wirkt (vgl. auch [1091])). Über die Beeinflussung der Flockung durch Nichtelektrolyte wie Methanol, Harnstoff, Rohrzucker, Gelatine s. [1290]).

Flockung durch Elektrolytgemische. Die Flockung durch Elektrolytgemische ist von Sen und Mehrotra[1090, 1091]) untersucht worden an einem Sol, das durch Peptisation eines ausgewaschenen $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Niederschlages in Wasser und lange Dialyse hergestellt war. Der Gehalt betrug 1,310 g/l. Es wurden 5 ccm

*) Wasser.

des Sols mit 5 ccm Elektrolytlösung gemischt, die a ccm der ersten und b ccm der zweiten Elektrolytlösung enthielt.

Tab. 46. Flockungswerte für Elektrolytgemische.

1. Flockung durch $K_4Fe(CN)_6$ + KCl.

0,5 n $K_4Fe(CN)_6$	a =	0	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,8
0,25 n KCl	b =	1,6	2,05	2,0	1,75	1,4	0,95	0,0

2. Flockung durch $K_4Fe(CN)_6$ + $BaCl_2$.

0,5 n $K_4Fe(CN)_6$	a =	0	0,3	0,5	0,8	2,0	2,2	2,8
0,002 n $BaCl_2$	b =	1,9	2,2	2,5	2,8	3,0	2,7	0,0

3. Flockung durch KCl + $BaCl_2$.

0,25 n KCl	a =	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0,002 n $BaCl_2$	b =	1,9	1,1	0,65	0,5	0,4	0,35

4. Flockung durch HCl + $BaCl_2$.

0,01 n HCl	a =	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
0,002 n $BaCl_2$	b =	1,9	1,8	1,7	1,45	1,40	1,35

5. Flockung durch KOH + $BaCl_2$.

0,01 n KOH	a =	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
0,002 n $BaCl_2$	b =	1,9	2,05	2,1	2,05	1,9	1,85

Aus Nr. 1 und 2 sieht man, daß die stabilisierende Wirkung von $K_4Fe(CN)_6$ ein Maximum besitzt; auch KOH (Nr. 5) wirkt schwach stabilisierend, nicht aber HCl oder KCl gegen $BaCl_2$; vgl. hierzu Weiser[1128]).

Sole anderer Ferro- und Ferricyanide.

Uranylferrocyanidsol ist von Ghosh und Dhar[1177]) durch Eingießen verdünnter $UO_2(NO_3)_2$-Lösung in $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und anschließende Dialyse erhalten worden, doch bleibt im klaren, tiefroten Sol viel $K_4Fe(CN)_6$ zurück; bei Überschuß von $UO_2^{\cdot\cdot}$ tritt Trübung und Fällung ein. Die Teilchen sind negativ geladen. In einem Sol von 0,65g/l wurden folgende Fällungswerte γ (Äquival./l) erhalten:

	KCl	K_2SO_4	$K_4Fe(CN)_6$	$BaCl_2$	$MgCl_2$	$Al(NO_3)_3$	$Th(NO_3)_4$
γ =	0,26	0,29	0,33	0,006	0,008	0,0009	0,0007

Kupferferricyanid und **Uranylferricyanid** sind als Sole von Lüppo-Cramer[683]) durch Vermischen der entsprechenden Lösungen dargestellt worden; das erste ist einige Tage beständig, das letzte ist unbeständig.

Kaliumferrocyanidsol erhielt Kutzelnigg[1298]) beim Behandeln des festen Salzes mit einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol als alkoholhaltiges Sol; auch andere Alkohole und Aceton bilden ähnliche Sole.

Organosole von Ferrocyaniden.

Aus methylalkoholischen Lösungen von $FeCl_3$, $CuCl_2$ und $ZnCl_2$ erhält man durch $H_4Fe(CN)_6$ in CH_3OH Niederschläge, die nach Zentrifugieren bei längerem Auswaschen mit CH_3OH peptisiert werden und ziemlich stabile Sole der entsprechenden Ferrocyanide liefern, die im auffallenden und durchgehenden Licht klar erscheinen[1334]).

Gele von Schwermetallferrocyaniden als „halbdurchlässige Wände".

Von M. Traube[187]) ist 1867 gefunden worden, daß sich in der Berührungsschicht gewisser Lösungspaare, die beim Vermischen Niederschläge bilden, dünne

Häutchen abscheiden können, die für Wasser durchlässig, für viele gelöste Stoffe aber undurchlässig sind; zu diesen „halbdurchlässigen Wänden“ oder „semipermeablen Membranen“ gehören nach Traube auch die Gele einiger Schwermetallferrocyanide, insbesondere Zink- und Kupferferrocyanid; das letzte hat die ausgedehnteste Anwendung zur Messung osmotischer Drucke gefunden.

Herstellung der „halbdurchlässigen Wände“. Von Pfeffer[266]) ist zuerst gezeigt worden, wie man durch Einlagerung der Gele in poröse Wände (Tonzellen) widerstandsfähige, für messende Versuche geeignete Schichten erzeugen kann. Beschreibung der Herstellungsverfahren findet man bei Adie[417]), Tammann[374, 430a]), Walden[432]), Sebor[623a]), Berkeley und Mitarbeitern[618b]), Morse, Horn[552a]), Morse, Frazer, Hopkins[674a]), Gurchot[1133]), Collander[1059]). Nach Tammann[430a]) und Tinker[879]) bildet sich bei Berührung von $Fe(CN)_6''''$- mit $CuSO_4$-Lösungen zuerst ein farbloses, durchsichtiges, dehnbares Häutchen, das sehr wasserdurchlässig ist, bei längerer Berührungsdauer oder bei Zusatz von Sulfaten aber braun, undurchsichtig, wenig dehnbar und weniger wasserdurchlässig wird. Ähnliche Unterschiede findet man auch bei der $Zn_2[Fe(CN)_6]$-Membran.

Bindung des Wassers. Bereits Tammann[431]) hatte vermutet, daß sich die Dampfspannung des Kupferferrocyanidgels kontinuierlich (ohne die bei Hydraten auftretenden Sprünge) ändert. Dies ist später von Löwenstein[718]) und Hartung[945]) bestätigt worden, wie bereits S. B 581 auseinandergesetzt wurde. Tinker[890]) hat allerdings aus den Mengen des von $Cu_2[Fe(CN)_6]$ aus Zuckerlösungen verschiedener Konzentration aufgenommenen Wassers auf die Existenz von $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ geschlossen; denselben Wassergehalt hat Hartung[945]) für ein über konzentrierter H_2SO_4 getrocknetes Präparat gefunden.

Durchgang des Wassers. Nach den Messungen von Bartell[759]) ist bei konstanter Temperatur die durch eine in poröses Porzellan eingelagerte $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Wand hindurchtretende Wassermenge dem Druck proportional; bei konstantem Druck steigt sie mit der Temperatur; es gilt also das Poisseuillesche Gesetz. Bartell konnte hiernach den Durchmesser der Kapillaren in der Wand berechnen (vgl. auch Sebor[623a])). Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß an porigen Wänden beliebiger Art osmotische Erscheinungen (Halbdurchlässigkeit) auftreten, wenn der Porendurchmesser unter eine bestimmte, mit dem Stoff etwas wechselnde Größe sinkt.

Durchlässigkeit der Ferrocyanidwände für gelöste Stoffe.

Experimentelle Untersuchungen. Die wichtigste Eigenschaft der Gelhäutchen von Schwermetallferrocyaniden ist ihre Durchlässigkeit für Wasser, ihre Undurchlässigkeit für eine Anzahl von Salzen und Nichtelektrolyten. Nachdem Traube[187]) die grundlegenden Beobachtungen gemacht hatte, sind über die Durchlässigkeit für die verschiedensten Stoffe Untersuchungen von Pfeffer[266]), Ladenburg[396a]), Tammann[430a, 431]), Walden[432]), Meerburg[438a]), Flusin[546a]), Bechhold, Ziegler[649b]), Berkeley, Hartley[660]), Collander[1059]), Kahlenberg[1131]) und Gurchot[1133]) ausgeführt worden. In den meisten Fällen wurde Kupferferrocyanid benutzt, Walden[432]) hat auch mit den Ferrocyaniden von Zn, Co, Ni (in Gelatine eingelagert) gearbeitet. Es erübrigt sich, die Ergebnisse dieser Versuche im einzelnen mitzuteilen, weil sie z. T. mit sehr primitiver Versuchsmethodik gewonnen sind, z. T. sich auf die Angabe beschränken, daß ein bestimmter Stoff durch die Membran hindurchgeht oder nicht hindurchgeht; das ist aber unzureichend, denn der Durchgang ist nicht nur von der nach den Versuchsbedingungen sehr ver-

änderlichen Beschaffenheit der Membran, sondern auch von der Zeit, Temperatur, Zusammensetzung der Lösung usw. abhängig. Es kommt noch hinzu, daß viele der benutzten Stoffe die Struktur der Ferrocyanidwand ändern können, worauf bei den älteren Arbeiten kaum Rücksicht genommen ist (s. unten).

Als gesichert können angenähert folgende Feststellungen gelten: Die Schwermetallferrocyanidmembranen lassen zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten keinen Unterschied erkennen; von den ersten lassen sie leicht durchtreten alle Säuren sowie Salze einwertiger Kationen mit einwertigen Anionen; nicht oder wenig durchlässig sind sie für Salze mit mehrwertigem Kation oder Anion, auch für organische Farbstoffe, insbesondere aber für die membranbildenden Elektrolyte. Von den Nichtelektrolyten werden zurückgehalten: Zuckerarten, Gummi, Dextrin, Salicin, Butylalkohol, Chloralhydrat, Methylglucosid, Amylalkohol, Mannit; leicht durchgelassen werden: Methyl-, Äthylalkohol, Äthyläther und -acetat, Aceton, Formamid, Harnstoff.

Nach Collander[1059]) werden organische Nichtelektrolyte bis zu einem Mol. Gew. von ~ 100 nicht zurückgehalten. Kahlenberg[1131]) konnte durch eine $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Wand Harnstoff und Rohrzucker trennen.

Ein neuer Gesichtspunkt zur Beurteilung der Durchlässigkeit der Membrane ist durch Untersuchungen von Bancroft, Gurchot[1060]), sowie Gurchot[1133]) (vgl. auch Barlow[630, 642, 665])) beigebracht worden; man fand nämlich, daß die $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Schicht durch CH_3OH, CH_3COOH, NaCl, KCl, $CaCl_2$ sowie durch H_2O von mehr als 24° in ihrer Struktur derart verändert (koaguliert) wird, daß sie auch für Rohrzucker durchlässig wird; die Koagulation ist z. T. aber umkehrbar. Die Minimalkonzentration (a%) der Lösungen, bei der diese „Koagulation" eintritt, ist nach Gurchot

für	CH_3OH	C_2H_5OH	$C_5H_{11}OH$	NaCl	KCl	$CaCl_2$	CH_3COOH
a% =	1,5	0,5	0,2	2	2	1	0,5

Wenn dieser Befund, der vielleicht auf eine Schrumpfung oder Entwässerung des Gels deutet, zutrifft, so wären allerdings die meisten der älteren Angaben der Nachprüfung bedürftig; gegen diese Auffassung würde aber sprechen, daß z. B. Erdalkalisalze, die nach Gurchot gleichfalls schrumpfend wirken müßten, durch die Ferrocyanidhaut nicht hindurchgelassen werden.

Theorie der Halbdurchlässigkeit. Die halbdurchlässigen Wände sind für die theoretische Chemie von großer Bedeutung, allerdings mehr die „idealen" Wände, als die „realen", die der experimentellen Behandlung große Schwierigkeiten entgegensetzen. M. Traube[187]) hat die Halbdurchlässigkeit als eine „Siebwirkung" aufgefaßt, indem er in den Niederschlagsmembranen Poren annahm, die wohl das Wasser, nicht aber gewisse größere Molekelarten hindurchtreten lassen. Diese Auffassung, sowie die Ostwaldsche Abänderung[402]), daß nicht die Größe der Molekeln, sondern (bei Salzen) die der Ionen für den Durchtritt durch die Poren maßgebend sei, hat die Nachprüfung durch Walden[432]) und Tammann[431]) nicht bestanden, und deswegen hat Tammann[431]) die Halbdurchlässigkeit (in Analogie zu einem System mit drei flüssigen Schichten) so gedeutet, daß nur die in der Membran löslichen Stoffe hindurchtreten können. Hiermit verwandt ist die Auffassung von Tinker[879]), wonach die Durchlässigkeit der Membran für einen bestimmten Stoff durch dessen Absorption am Gel bedingt sei. Auf Grund mikroskopischer und ultramikroskopischer Untersuchungen schätzte Tinker die Größe der Einzelteilchen (Mizellen) im Gel, und unter der Annahme, daß drei (kugelförmig gedachte) Mizellen einander unmittelbar berühren, berechnete er dann den Porendurchmesser zwischen ihnen zu 8—60 mμ, im Mittel zu 15—20mμ. In Übereinstimmung mit Bartell (s.

oben) findet er, daß die Wirkung eines Gels als halbdurchlässige Wand mit Abnahme der Porenweite steigt. Da die nicht durch die Wand hindurchgehenden Teilchen einen Durchmesser von weniger als 1 mμ haben, so könnte eine Siebwirkung demnach nicht zustande kommen. Tinker nimmt deswegen an, daß jede Mizelle eine Wasserhülle fest adsorbiert hat, wodurch die Porenweite sehr vermindert oder auch ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Unter diesen Umständen ist Durchlässigkeit der Wand nach Tinker so zu deuten, daß der hindurchgehende Stoff in die adsorbierte Wasserhülle aufgenommen, also gleichfalls absorbiert wird, so daß nur die adsorbierbaren Molekeln die Wand durchdringen können. Die Tatsache, daß $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Gel aus Lösungen des (nicht adsorbierbaren) Rohrzuckers beträchtliche Mengen Wasser aufnimmt, deutet Tinker[890]) zugunsten seiner Auffassung. Gegen diese spricht aber die Feststellung Hartungs[945]), daß das die $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Wand durchdringende KCl weniger stark adsorbiert wird, als das nicht durchdringende K_2SO_4. Von Gurchot[1133]) sind die Berechnungen Tinkers über Teilchengröße und Porenweite überhaupt abgelehnt worden.

Collander[1059]) kommt zu dem Ergebnis, daß eine in gehärteter Gelatine eingelagerte $Cu_2Fe(CN)_6$-Wand wie ein Molekelsieb wirkt, das für organische Stoffe mit Mol-Gewichten über 100 (Durchmesser 0,4 mμ) undurchlässig ist.

Bevor nicht einwandfreie, quantitative Messungen über die Durchlässigkeit der Schwermetallferrocyanidgele für Elektrolyte und Nichtelektrolyte vorliegen, wird an eine brauchbare Theorie nicht zu denken sein.

Verhalten der Gelwände bei Stromdurchgang. Die Frage nach dem Verhalten der Ferrocyanidschichten bei Stromdurchgang (Art der Leitung, Polarisation usw.) ist von Ostwald[402]), Tammann[408]), Mijers[505a]), Oberbeck[422]), Moritz[532a]) u. a. behandelt worden; ihre nähere Besprechung würde den Rahmen dieses Werkes überschreiten. Dasselbe gilt auch für die Untersuchung der Aufladung des $Cu_2[Fe(CN)_6]$-Gels in verschiedenen Elektrolyten durch Hayashi[1143]).

Rhythmische Fällungen von Ferro- und Ferricyaniden.

(Liesegangsche Ringe.)

Wenn man eine Lösung von 5% $CuCl_2$ in eine erstarrte 10%ige Gelatine mit 2% $K_4[Fe(CN)_6]$ eindiffundieren läßt, so erhält man rhythmische Fällungen des Kupferferrocyanids. Entsprechende Erscheinungen wurden untersucht an $Cu_2[Fe(CN)_6]$ in Kieselsäure (Holmes[900])), an $Cu_2[Fe(CN)_6]$ und $Ag_4[Fe(CN)_6]$ in Gelatine (Dunin, Schemjakin[1293])), an Ferri-ferrocyanid in Agar (Creighton[848])). Nach eingehenden Untersuchungen von Chatterji und Dhar[1136]) sind Ringe I. und II. Art zu unterscheiden; Ringsysteme I. Art zeigen klare, niederschlagfreie Zwischenräume, Ringsysteme II. Art bestehen aus abwechselnden Schichten koagulierten und kolloidgelösten Stoffes, wobei Ringe und Zwischenräume verschiedene Farbe haben. Die folgende Übersicht läßt erkennen, welche Ringe bei den verschiedenen Metallen entstehen:

Substrat	Ringart	Ferrocyanide von	Ferricyanide von
Gelatine	I	Cu, Zn	Co, Zn, Mn
,,	II	Pb, Ag, Co, Ni, Ba, Fe^{III}, Sn	Ag, Ni, Fe^{II}
Agar	II	Mn, Ag, Cu, Ni, Zn	—
Stärke	II	Co, Ni, Ag	—

Bei abnehmender Konzentration der diffundierenden Elektrolyte nimmt bei Ringen I. Art die Zahl der Ringe ab, die rhythmische Fällung wird weniger ausgeprägt; bei Ringen II. Art nimmt Zahl und Deutlichkeit der Ringe zu. Belichtung erhöht die Ringzahl, weil Licht koagulierend wirkt.

Ferro- und Ferricyanid-Ionen in Kolloidsystemen.

$Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ werden sehr vielfach beim Studium kolloider Sole und Gele herangezogen, wenn es sich darum handelt, den Einfluß von Ionen mit hoher negativer Ladung kennenzulernen.

Die Einzelbesprechung dieser Untersuchungen gehört zu den betreffenden Kolloidsystemen, und es kann deswegen an dieser Stelle nur ein kurzer Hinweis auf einige Veröffentlichungen gegeben werden.

Tab. 47. Adsorption und Flockungsvermögen von $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$.

Behandelter Stoff	Untersucht von
Kohle	Odén, Langelius[969]), Bartell, Miller[1033])
$BaSO_4$	Weiser, Sherrick[924]), Mehrotra, Dhar[1134])
As_2S_3-Sol	Weiser, Nicholas[949]), Mukherjee u. a.[1159]), Mukherjee, Gosh[1101])
$Al(OH)_3$ und	Ishigaki[814]), Gann[878]), Reitstötter[889])
$Al(OH)_3$-Sol	Dhar, Ghosh[1138]), Mehrotra, Dhar[1134]), Chakravarti, Dhar[1273])
$Fe(OH)_3$-Sol	Weiser, Middleton[946]), Weiser, Nicholas[949]), Ghosh, Dhar[1154]) Chaudhury, Ganguli[1255])
$Cr(OH)_3$-Sol	Weiser, Nicholas[949])
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	Frankert, Wilkinson[1058]), Sen, Mehrotra[1091]). (Näheres S. B 582.)
$(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$	Ghosh, Dhar[1177])
Agarsol	Büchner, Kleijn[1179]), de Jong[1270])
Eiweiß	Creighton[828]).

Über den Einfluß von $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ auf Ladung, Kataphorese und kritisches Potential verschiedener Sole liegen Untersuchungen vor von Mukherjee u. a.[1159]), Thon[1230]), Kruyt, Roodvoets, van der Willigen[1116]), Loeb[1015]); die Adsorptionspotentiale zahlreicher Pulver in Gegenwart der Eisencyanidionen hat Hayashi[1143]) bestimmt.

Von den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist noch hervorzuheben der Einfluß von Solen auf die Berlinerblaureaktion. Gann[878]) hat gefunden, daß in einem $K_4Fe(CN)_6$-haltigen Al_2O_3-Sol bei Zusatz von $Fe^{\cdots}$ die Berlinerblaureaktion nur stark verzögert auftritt und sich allmählich verstärkt, auch bei Ionenkonzentrationen, die bei Fehlen des Sols augenblicklich die Reaktion ergeben würden (vgl. S. B 619).

Er deutet dies durch Adsorption von $Fe(CN)_6''''$ an den Solteilchen und deren darauffolgende Zusammenballung, wodurch die Konzentration an $Fe(CN)_6''''$ in der Lösung so klein wird, daß man in ein Gebiet gelangt, in welchem die Reaktion zwischen $[Fe(CN)_6]''''$ und $Fe^{\cdots}$ sehr langsam erfolgt (Vorländer[920, 904]) Vorländer, Häberle[821]), Freundlich, Reitstötter[905]); bei Koagulation des Sols geht der Farbstoff ins Koagulat. Reitstötter[889]) hat Ganns Beobachtung bestätigt; er findet weiter, daß die Hemmung ausbleibt, wenn man dem Sol vor oder nach dem $Fe(CN)_6''''$-Zusatz andere flockende Elektrolyte zusetzt; er lehnt deswegen Ganns Erklärung ab und nimmt an, daß $Fe(CN)_6''''$ und $Fe^{\cdots}$ getrennt auf der Grenzfläche adsorbiert werden (ohne Reaktion, Hemmung), und daß sie erst nach Verdrängung durch andere Elektrolyte in der Lösung reagieren, worauf das gebildete Blau am Al_2O_3-Sol adsorbiert wird.

Im Gegensatz hierzu wird die Bildung von Turnbulls Blau durch Al_2O_5-Sol nicht gehemmt, weil $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe(CN)_6'''$ auch in kleinen Konzentrationen sehr rasch miteinander reagieren [820, 905]).

Technologie der Eisencyanverbindungen.

Die folgende Schilderung enthält nur eine kurze Übersicht über die industrielle Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung der Eisencyanverbindungen. Ein Eingehen auf technische Einzelheiten würde den Rahmen dieses Handbuches überschreiten. Es ist um so weniger erforderlich, als ein großer Teil der Verfahren heute nur noch historisches Interesse besitzt; außerdem sind zahlreiche technologische Werke vorhanden, in denen alle Zweige dieser Industrie eingehend geschildert werden.

Geschichtliche Übersicht.

In der Technologie der komplexen Eisencyanverbindungen haben sich im Laufe der Zeiten mehrfach starke Wandlungen vollzogen, z. T. weil neue Ausgangsmaterialien verfügbar wurden, z. T. dadurch, daß die wirtschaftliche und technische Bedeutung der Produkte wesentliche Änderungen erfuhr. Lange Zeit konnte man nur aus tierischen Abfällen Berlinerblau erzeugen; gegen Mitte des 18. Jahrhunderts lernte man, aus diesem das $K_4Fe(CN)_6$ zu gewinnen, und später auch dessen unmittelbare Darstellung. Nach der Entdeckung der Blausäure war das $K_4Fe(CN)_6$ nicht nur Ausgangsmaterial für das Berlinerblau, sondern auch für KCN und HCN, also für alle Cyanverbindungen. Dieser Zustand dauerte bis zum Ende des 19. Jahrhunderts, obwohl inzwischen mehrere neue Wege bekannt geworden waren, um zu Cyaniden zu gelangen.

Von etwa 1867 ab wurde der Gewinnung des $K_4Fe(CN)_6$ in der „ausgebrauchten Gasreinigungsmasse" eine neue, sehr ergiebige Quelle eröffnet, und etwa 20 Jahre später wurde die „nasse Gasreinigung" eingeführt, die gleichfalls Ferrocyanide lieferte; etwa gleichzeitig wurde die Erzeugung von Cyanverbindungen aus Melasseschlempe und ihre Abscheidung als $K_4Fe(CN)_6$ praktisch durchgeführt. Die bereits im zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts einsetzenden Bemühungen zur synthetischen Herstellung von Cyaniden waren erst am Ende des Jahrhunderts wirklich erfolgreich, und erst von da ab erzeugte man zuerst Cyanide und aus diesen Eisencyanide. Trotzdem ist die Gewinnung des Ferrocyanids aus den Nebenprodukten der Leuchtgas- und Rübenzuckerfabrikation bis heute keineswegs verschwunden.

Bei allen Verfahren werden zuerst Alkali- oder Erdalkali-Ferrocyanide erzeugt, aus denen dann die anderen Produkte gewonnen werden.

Industrielle Darstellung von Ferrocyaniden.

Ausführliche Mitteilungen über die Herstellung der Ferrocyanide aus den Rohstoffen findet man in den folgenden Werken:

Graham-Otto, Lehrbuch der anorg. Chem. IV (1889), 654—674.

Bertelsmann: Technologie der Cyanverbindungen, München-Berlin 1906 (R. Oldenbourg).

Muhlert: Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen, Leipzig 1915 (O. Spamer).

Fleck: Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen (2. Auflage), Braunschweig 1880 (Vieweg).

Bössner: Verwertung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen, Leipzig-Wien 1902 (Deuticke).

Köhler: Industrie der Cyanverbindungen, Braunschweig 1914 (Vieweg).
Feuerbach: Cyanverbindungen, 1896.

Wie bereits S. B 470 genauer angegeben wurde, entstehen Ferrocyanide niemals unmittelbar aus den Elementen Fe, C, N, sondern ausschließlich aus Cyanwasserstoff oder Cyanid und Eisen oder seinen Verbindungen. Ferrocyanide waren früher allein und sind auch jetzt noch vielfach das handlichste Hilfsmittel, um Cyanverbindungen aus verwickelten Reaktionsgemischen herauszuholen.

Ferrocyanide aus tierischen Abfällen. Das Verfahren, das zur Entdeckung des Berlinerblau geführt hat, ist bis etwa 1860 fast ausschließlich zur Herstellung von Ferrocyaniden benutzt, dann aber völlig verdrängt worden.

Tierische Abfallstoffe (Blut, Fleisch, Horn, Haare, Wollschweiß) oder die daraus bei Destillation entstehende stickstoffhaltige Kohle werden mit Alkalicarbonat (meist K_2CO_3) in Eisengefäßen geschmolzen; es bildet sich Cyanid, das beim Auslaugen der Schmelze durch deren Eisengehalt (insbesondere FeS) in Ferrocyanid übergeführt wird, welches auskristallisiert. Bei Anwendung von Na_2CO_3[118, 295]) erschwert die schlechte Kristallisationsfähigkeit des $Na_4Fe(CN)_6 \cdot aq$ die Gewinnung des festen Salzes. Die weitverbreitete Ansicht, daß sich bereits in der Schmelze Ferrocyanid bilde, ist schon lange widerlegt (S. B 470). Das Verfahren arbeitet mit großen Stickstoffverlusten. Einzelheiten findet man in den angeführten Werken.

Ferrocyanide aus Gasreinigungsmasse. Bei der trockenen Destillation von Steinkohlen entstehen aus deren Stickstoffgehalt auch geringe Mengen von Cyanverbindungen (vorwiegend HCN), die z. T. in die gasförmigen Produkte übergehen. Bei der Reinigung des Leuchtgases durch Kondensation und Waschen geht ein Teil des Cyans verloren; der Rest wird bei der „trockenen Reinigung", die hauptsächlich der vollständigen Beseitigung von H_2S und NH_3 dient, abgefangen. Vielfach wird jedoch auch das „nasse" Verfahren benutzt, bei dem in der Reinigungsanlage ein Cyanwäscher vorhanden ist, der vorwiegend zur Aufnahme von HCN dient.

Beim trockenen Verfahren leitet man das bereits von den Hauptmengen seiner Verunreinigungen (CO_2, NH_3, H_2S) befreite Gas durch die „Gasreinigungsmasse", die aus natürlichen hydratischen Eisenoxyden (Raseneisenerz) oder einem ähnlichen Kunstprodukt besteht (früher benutzte man auch gelöschten Kalk oder ein Gemisch von diesem mit $Fe(OH)_3$, Lamingsche Masse). Die Masse nimmt H_2S (unter Bildung von FeS, (Fe_2S_3) und Schwefel, vgl. S. B 300) auf, sowie HCN, dessen Bindung durch FeS begünstigt wird. In der ausgebrauchten, nicht mehr wirksamen Masse, ist das Cyan als Berlinerblau (10—14%; nach neueren Angaben nur 4—7%) und als Ammoniumrhodanid vorhanden (Kalk allein liefert vorwiegend Rhodanid). Für die Verarbeitung der „ausgebrauchten Gasreinigungsmasse" sind viele Verfahren angegeben, von denen das von Kunheim und Zimmermann[322]) vorgeschlagene sich (mit Abänderungen) allgemein eingebürgert hat. Die Masse wird durch systematische Laugung mit Wasser von Ammoniumsalzen ($(NH_4)_2SO_4$, NH_4CNS) befreit und getrocknet. Dann kann der darin enthaltene Schwefel durch Lösungsmittel ausgezogen werden, was technisch nützlich, aber unwirtschaftlich ist, und daher meist unterbleibt. Man mischt mit soviel $Ca(OH)_2$-Pulver, wie zur Zersetzung des Berlinerblau erforderlich, (etwa 10%), erwärmt schwach, um noch festgebundenes NH_3 zu entfernen, und laugt das Gemisch, in dem sich inzwischen $Ca_2Fe(CN)_6$ gebildet hat, aus, wobei $Ca_2Fe(CN)_6$ in Lösung geht. Für die weitere Verarbeitung sind verschiedene Wege möglich. Man kann z. B. die Lauge ansäuern und unmittelbar durch Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot}$ Ferroferrocyanid oder durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Ferriferrocyanid ausfällen, die zur Blaubereitung verwendbar oder

auch in Alkaliferrocyanide überführbar sind. Man kann auch die $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung durch Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in Alkaliferrocyanide überführen; zweckmäßiger aber, wegen des Reinheitsgrades und wegen der Kosten, ist es, unter Zusatz der Ammoniumsalzlaugen oder von KCl auf 80^0 zu erhitzen und dadurch $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$ oder $CaK_2Fe(CN)_6$ zur Abscheidung zu bringen, die beide in der Hitze wenig löslich sind.

Durch Umsetzung dieser Verbindungen mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 werden Laugen erzielt, aus denen die Alkaliferrocyanide unmittelbar kristallisiert erhalten werden können. In den meisten Fällen wird K-Salz erzeugt. Einige neuere, technische Mitteilungen über diese Verfahren bei [1082]) und [1246]). Um $Ca_2Fe(CN)_6$-Laugen unter Vermeidung des teuren Na_2CO_3 in $Na_4Fe(CN)_6$ überzuführen, wird nach [580, 605]) die Lösung mit einer entsprechenden Menge NaCl versetzt, bis zur beginnenden Abscheidung von $CaNa_2Fe(CN)_6$ bei gewöhnlichem und dann unter vermindertem Druck ($\sim 60^0$) weiter eingedampft, worauf beim Abkühlen $Na_4Fe(CN)_6 \cdot aq$ kristallisiert. Vermutlich würde auch die Umsetzung von $Ca_2Fe(CN)_6$ mit Na_2SO_4 (Gipsabscheidung) zum Ziele führen.

Bei der geschilderten Arbeitsweise verbleibt vielfach, je nach der angewandten Kalkmenge ein unverwertbarer, unlöslicher, ferrocyanidhaltiger Rückstand, dessen Bildung nach Petri[669, 670]) durch Zusatz von CaS-Lauge oder Alkalichloriden verhindert werden kann; nach Grube[936, 937]) ist der unlösliche Rückstand $Ca_2(Fe(CN)_6) \cdot CaFe_2O_4$.

Das aus Gasreinigungsmasse gewonnene $K_4Fe(CN)_6$ enthält meist einiges $K_3[Fe(CO)(CN)_5]$ s. S. B 602.

Die nasse Reinigung ist im wesentlichen von Knublauch[354]), Foulis[437]), Bueb[513]) und Feld[569, 623]) ausgearbeitet worden. Während beim trockenen Verfahren Ferrihydroxyd angewandt wird, benutzt man beim nassen Verfahren Ferroverbindungen und setzt den Wäscher meist vor den Ammoniakskrubbern ein. Nach Knublauch[354]) und Foulis[437]) besteht die Waschflüssigkeit aus einer Aufschlämmung von $Fe(OH)_2$ oder basischem Ferrocarbonat in Alkalicarbonatlösung[652]), wodurch das Ferrocyanid z. T. in löslicher, z. T. in unlöslicher Form erhalten wird. Bueb[513]) benutzte eine Ferrosulfatlösung, die durch den natürlichen NH_3-Gehalt des Gases alkalisch gemacht wird; es soll auf diese Weise alles Ferrocyanid in den Niederschlag gehen, der nach Hand[640]) im wesentlichen $(NH_4)_6Fe(Fe(CN)_6)_2$ enthält. Der Schlamm wird unter Zusatz von $FeSO_4$ gekocht, um NH_3 zu entfernen, dann von der $(NH_4)_2SO_4$-Lauge befreit und durch Umsetzung mit $Ca(OH)_2$ oder Alkali auf lösliches Ferrocyanid verarbeitet. Über die beim Buebschen Verfahren vor sich gehenden Reaktionen hat sich Feld[574, 622]) ausführlich geäußert. Feld selbst[569, 599, 623]) hält es für zweckmäßig, nach Möglichkeit die Bildung löslicher Ferrocyanide im Wäscher anzustreben und will dies unter Benutzung der bereits oben angegebenen Waschflüssigkeiten durch Einhalten bestimmter Konzentrationsverhältnisse erreichen.

Ferrocyanide aus den Destillationsprodukten stickstoffhaltiger organischer Stoffe (Melasseschlempe). Die bei der Kohledestillation unerwünschte Bildung von HCN ist mehrfach auch absichtlich durch Destillation stickstoffhaltiger, organischer Stoffe zur Erzeugung von Cyaniden herbeigeführt worden. Brunnquell[121a]) unterwarf die sonst für das Schmelzverfahren verwendeten tierischen Abfälle der Destillation, leitete die Gase über glühende Kohle und absorbierte HCN in Ferrosulfatlösung. Ortlieb und Muller (nach Willm[329])) leiteten Dämpfe von Trimethylamin durch glühende Röhren, absorbierten das entstehende NH_3 mit H_2SO_4 und HCN durch alkalische $Fe(OH)_2$-Suspension (vgl.

hierzu S. B 639). Ein nachhaltiger technischer Erfolg wurde von Bueb[513]) erzielt, der die entzuckerte, an Stickstoff reiche Melasse der Rübenzuckerfabrikation (Melasseschlempe) der trockenen Destillation unterwarf, die Gase überhitzte und die dabei entstehende HCN (nebst NH_3) in Ferrosalzlösungen absorbierte. Später teilte Bueb[599]) mit, daß auf dem angegebenen Wege nur kurze Zeit Ferrocyanid, dann aber Alkalicyanid hergestellt werde. Das Verfahren wird noch angewandt.

Ferrocyanide aus Rhodanid. Sowohl bei der Leuchtgasreinigung wie bei verschiedenen Verfahren zur Cyanidherstellung und durch Synthese erhält man Rhodanide, deren Umwandlung in die wertvolleren Cyanide oder Ferrocyanide die Chemiker eine Zeitlang lebhaft beschäftigte, wie aus der großen Zahl von Patenten und sonstigen Veröffentlichungen hervorgeht. Um aus Rhodaniden Ferrocyanide zu erhalten, entschwefelt man sie mit Eisen, was sowohl in der Schmelze wie in Lösung erfolgen kann. (Tscherniak, Günzburg[272]), Alander[268]), Bower[455, 486]), Conroy[509]), Conroy, Hurter, Brock[500]), Großmann[537]) u. a.) Natürlich kann man auch auf andere Weise entschwefeln, z. B. durch Cu oder Oxydation mit HNO_3 (Raschen, Brock[494]), Conroy[517])) und dann das Cyanid in Ferrocyanid überführen. Heute sind alle diese Verfahren bedeutungslos.

Ferrocyanide aus Cyaniden. Solange Ferrocyanid Rohstoff für die Alkalicyanidgewinnung war, konnte natürlich die umgekehrte Umwandlung im technischen Maßstabe nicht in Frage kommen; seitdem Cyanverbindungen aus Ammoniak oder Stickstoff synthetisch hergestellt werden, ist auch der Weg vom Cyanid zum Ferrocyanid praktisch gangbar, und vermutlich würde das synthetische Ferrocyanid die obigen Verfahren schon lange verdrängt haben, wenn nicht die Verwertung von Abfallstoffen unter gewissen örtlichen Verhältnissen wirtschaftlich vorzuziehen wäre.

Die technische Überführung von Cyanid in Ferrocyanid bietet an sich keinerlei Schwierigkeiten: sie erfolgt einfach durch Einwirkung von Alkalicyanidlösung auf Eisen, Eisensulfid oder Ferrosalzlösungen (vgl. S. B 470). Dies Verfahren wurde z. B. in einem Patent der Amer. Cyanamid Co.[1045]) zur Herstellung des wenig löslichen $CaK_2Fe(CN)_6$ aus Ca-haltigem NaCN, Ferrosulfat und KCl beschrieben. Wenn die Reaktion $FeSO_4 + 6NaCN = Na_4Fe(CN)_6 + Na_2SO_4$ durchgeführt wird — synthetisches Cyanid ist durchweg NaCN —, so erfordert die Abscheidung des erheblich löslichen kristallisierten $Na_4Fe(CN)_6 \cdot aq$ besondere Aufmerksamkeit. Dominik[984]) gibt an, daß bei 32°, wo Na_2SO_4 am stärksten löslich ist, in Gegenwart dieses Salzes $Na_4Fe(CN)_6$ ein Löslichkeitsminimum zeigt; aus seinen Löslichkeitslinien folgt, daß oberhalb 32° beim Einengen Na_2SO_4 in Lösung bleibt. — Eine unmittelbare Überführung von Kalkstickstoff in Ferrocyanid erfolgt nach [933]), wenn man 100 Teile $CaCN_2$, 75 Teile K_2CO_3 und 30 Teile Fe-Spähne unter Luftabschluß auf Rotglut erhitzt und die Schmelze auslaugt, oder nach Vieltorf[999]), wenn man Kalkstickstoff und Kohle in eine Schmelze von Alkali- oder Erdalkalicarbonaten einträgt, welche Eisen als Metall oder Verbindung sowie NaCl (zur Herabsetzung der Schmelztemperatur) enthält.

Die *Umwandlung* von $Na_4Fe(CN)_6$ in $K_4Fe(CN)_6$, welche für das aus synthetischem NaCN zuerst gewonnene $Na_4Fe(CN)_6$ bisweilen erforderlich ist, kann durch Umsetzung mit KCl erfolgen, doch sind die Ausbeuten an $K_4Fe(CN)_6$ wenig befriedigend (Conroy[509])), weil $Na_4Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$ bei mittleren Temperaturen sich in ihrer Löslichkeit wenig unterscheiden. Petri[707]) sättigt die heiße Lösung von $Na_4Fe(CN)_6$ mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen KCl-Menge und kühlt dann. Auch Dominik[1047]) benutzt KCl mit 100% Überschuß,

verwendet eine wässerig-alkoholische Lösung und läßt die Kristallisation bei 0° erfolgen.

Herstellung von Ferricyaniden.

Die Oxydationsmittel, welche $Fe(CN)_6''''$ in $Fe(CN)_6'''$ überführen, sind bereits S. B 532 angegeben; es folgt deswegen hier nur eine kurze Übersicht über die technisch verwertbaren Oxydationsreaktionen.

Chemische Oxydation. Lange Zeit hat man nach Gmelin[28]) $K_3Fe(CN)_6$ durch Einwirkung von Chlorgas auf $K_4Fe(CN)_6$ (in Lösung oder fest) oder auf $CaK_2Fe(CN)_6$ + KCl nach Giesen[934a]) hergestellt; ein Überschuß von Cl_2 zerstört den Komplex; außerdem hat dies Verfahren den Nachteil, daß das dabei entstehende KCl schlecht zu beseitigen ist. Schönbein[141a]) hat daher die Oxydation mit PbO_2 unter Einleiten von CO_2 vorgeschlagen; in Lösung verbleibt dann neben $K_3Fe(CN)_6$ nur K_2CO_3. Kassner[392, 440]) ersetzte PbO_2 durch Calciumplumbat, und, indem er noch eine zur Ausfällung des gebildeten K_2CO_3 zureichende Menge Calciumferricyanid zusetzte (die auf demselben Wege hergestellt war), erhielt er von Fremdstoffen freie Lösungen. Dasselbe erreicht man nach [445]) durch Oxydation eines Gemisches von $K_4Fe(CN)_6 + Ca_2Fe(CN)_6$:

$$6K_4Fe(CN)_6 + 2Ca_2Fe(CN)_6 + 4Ca_2PbO_4 + 16CO_2 = 8K_3Fe(CN)_6 + 12CaCO_3 + 4PbCO_3.$$

Auch wenn mit $KMnO_4$ oxydiert wird, ist es zweckmäßig, ein solches Gemisch anzuwenden, um keine Fremdstoffe in der Lösung zurückzubehalten, z. B. $K_4Fe(CN)_6 + 2CaK_2Fe(CN)_6 + KMnO_4 + 2CO_2 = 3K_3Fe(CN)_6 + MnO_2 + 2CaCO_3$.

Für den besonderen Fall des Ammoniumferrocyanides soll sich die Oxydation durch Luftsauerstoff bewirken lassen[1141]) (vgl. S. B 533).

Wie weit diese Verfahren sich praktisch bewährt haben, ist nicht bekannt; jedenfalls dürften sie kaum noch benutzt werden (vgl. Aten[956]), Grube[802]); sie sind verdrängt worden durch die

Elektrolytische Oxydation, die zuerst in Patenten[346a, 407]) vorgeschlagen wurde. Der Verlauf der elektrolytischen Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$, der insbesondere durch die Untersuchungen von Grube[801, 802, 839, 840]) aufgeklärt wurde, ist bereits S. B 533 geschildert worden. Dort findet man auch die für die technische Ausführung wichtigen Angaben über den Einfluß von Konzentration, Stromdichte, Anodenmaterial, Temperatur sowie die erforderlichen Spannungen. Die Elektrolyse der neutralen, bald alkalisch werdenden Lösung erfolgt mit Diaphragma, um die sonst sehr störende Reduktion von $Fe(CN)_6'''$ an der Kathode zu vermeiden; Kathoden und Anoden sind am besten aus Nickel; auch Kupferanoden sind verwendbar. Erhöhte Temperatur (50°) ist günstig. Unter Einhaltung bestimmter Konzentrationen an der Anode ist es möglich, unmittelbar bei der Elektrolyse festes $K_3Fe(CN)_6$ zu erzeugen.

Die Arbeitsweise der Kali-Chemie A.G. (früher Kunheim u. Co.) (Privatmitteilung) ist folgende:

In einem schmiedeeisernen Kasten sind sechs parallelgeschaltete Anoden (Metallsiebe) und dazwischen fünf Kathodenzellen aus Diaphragmen angeordnet. Die Zellen enthalten verdünntes KOH, im Anodenraum ist konzentrierte $K_4Fe(CN)_6$-Lösung. Man elektrolysiert bei 60° und ca. 2 Volt. Nachdem der Gehalt an $K_4Fe(CN)_6$ auf etwa 2% der ursprünglichen Menge gesunken ist, wird die heiße Lauge in Kristallisationskästen abgelassen. Das auskristallisierte $K_3Fe(CN)_6$ (Rotkali) wird bei 40° getrocknet. Die Mutterlauge kehrt, mit Gelbkali angestärkt,

zur Elektrolyse zurück. Der Inhalt der Kathodenzellen wird auf K_2CO_3 verarbeitet.

Über die Vorgänge bei Eindampfen alkalischer Ferricyanidlösungen vgl. S. B 527.

Nach Versuchen von Paweck und Hirsch[1214]) läßt sich das Diaphragma vermeiden, wenn man dem Gleichstrom einen geeigneten Wechselstrom überlagert (vgl. S. B 535). Über die Versuche unter Verwendung einer Hg-Kathode s. S. B 534.

Eisencyanfarbstoffe.

Neben den blauen Eisencyanfarbstoffen und den aus ihnen hergestellten Gemischen spielen die grünen und braunen Farbstoffe nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Blaue Eisencyanfarbstoffe.

Außer den bereits S. B 637 angeführten Werken sind von zusammenfassenden Darstellungen dieses Gebietes zu nennen:

Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation, Braunschweig 1906 (Vieweg).

Woringer, Eisencyanfarben in F. Rose: Mineralfarben, Leipzig 1916 (Spamer); vgl. weiter [822, 869, 1113, 1341f, 1341g]).

Benennung: Die handelsüblichen Namen der blauen Eisencyanfarbstoffe geben weder über die Zusammensetzung noch über die Herstellung eindeutige Auskunft. Zwischen den einzelnen Autoren bestehen in der Bezeichnungsweise Widersprüche, auch stimmen die deutschen Benennungen mit den ausländischen nicht überein. Nach Woringer und Köhler (s. oben) werden die K-haltigen Blausorten neuerdings im Handel meist als Pariser-, Bronze-, Stahl-, Miloriblau bezeichnet, während die aus ihnen durch Mischung (Verschnitt, Beschwerung) hergestellten, minder wertvollen Produkte „Berlinerblau“ oder „Mineralblau“ heißen. Stahlblau (hell) und Pariserblau (dunkel) unterscheiden sich nach der Herstellung. Die ammoniumhaltigen Sorten heißen Gas- oder Monthiersblau. Turnbullsblau, welches noch im Handel ist, unterschied sich früher von Pariserblau durch die Darstellung, jetzt wahrscheinlich nicht mehr. — Außer diesen Gruppennamen gibt es noch zahlreiche andere Handelsbezeichnungen für die einzelnen Sorten.

Darstellung. Bei der Herstellung der blauen Eisencyanfarbstoffe kommt es darauf an, aus gut zugänglichen, billigen Rohstoffen nach einfach durchführbaren technischen Verfahren Produkte zu gewinnen, die die zur Weiterverarbeitung erforderlichen technischen Eigenschaften besitzen und dem Geschmack der Verbraucher entsprechen.

Sieht man von den ältesten rohen Vorschriften ab, so findet man, daß zur technischen Gewinnung die Umsetzung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6''''$ (Berlinerblau), von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Fe(CN)_6'''$ (Turnbullsblau) und die Fällung von (weißen) Ferroferrocyaniden mit nachfolgender Oxydation (Berlinerblau) längere Zeit in Anwendung waren. Neuerdings scheint das zweite Verfahren ganz verschwunden zu sein, während das erste mindestens stark zurückgedrängt, das dritte aber herrschend geworden ist. Einzelheiten der Arbeitsweisen werden geheim gehalten. Für die unmittelbare Erzeugung von Berlinerblau wird eine Ferrisalzlösung (meist eine mit HNO_3 oxydierte $FeSO_4$-Lösung) in geringem Überschuß mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (nicht das Na- oder Ca-Salz) gefällt, und das Produkt an der Luft oder bei mäßiger Wärme getrocknet. Beim Oxydationsverfahren wird eine Ferrosulfat- oder Ferrochloridlösung (in geringem Überschuß (z. B. 45 kg $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) und unter Vermeidung von Luftoxydation) mit $K_4Fe(CN)_6$-Lösung (50 kg) kalt oder heiß gefällt, der

Niederschlag ausgewaschen und der von der Flüssigkeit befreite „Weißteig“ in Wasser, verdünnter Säure oder Ferrosulfatlösung aufgeschwemmt und dann mit HNO_3, Cl_2, Chlorkalk, Chlorat, Bichromat, Ferrisalz (unter Vermeidung von Überschüssen) oxydiert, dann gewaschen, filtriert und getrocknet. Nach einigen Autoren hängt der Ton des Farbstoffes (auf den es besonders ankommt) von der Wahl des Oxydationsmittels ab. Nach Woringer ist die Fällungstemperatur sehr wesentlich, indem bei kalter Fällung des Weißteigs das dunklere, schwerere Pariserblau, bei heißer Fällung oder Kochung des Weißteigs das hellere (kalireichere) leichtere Stahlblau entsteht. Chlorat soll neuerdings das bevorzugte Oxydationsmittel sein. Zur Herstellung des ammoniumhaltigen (violettstichigen) Gasblaus wird der Weißteig aus ammoniumsalzhaltiger Na- oder Ca-Ferrocyanidlösung gefällt. Die aus Na- oder Ca-Ferrocyanid (ohne NH_4-Zusatz) hergestellten Farbstoffe sind wegen ihres Farbtones wenig wertvoll, doch lassen sich Na oder Ca durch NH_4 austauschen [1053]). Zur Beschwerung dienen Tonerde, Ton, Gips, Stärke; Mischungen mit gelben Farben liefern grüne Farbstoffe.

Lösliches Berlinerblau wird durch Zusätze von $K_4Fe(CN)_6$ oder Oxalsäure zum fertigen Farbstoff hergestellt, muß aber sonst frei von Elektrolyten sein.

Eigenschaften. Die Farbe der Eisencyanblauarten hängt — außer von der Darstellung — auch von Natur und Menge des Alkaligehaltes ab. K- und NH_4-haltige Produkte sind rot-violettstichig und daher wertvoller, Na- und Ca-haltige Produkte zeigen grünliche Töne [1053]); mit Zunahme des K-Gehaltes hellt sich die Farbe auf [74, 876]). Auffallend ist, daß mit zunehmendem K-Gehalt die Menge des Konstitutionswassers sinkt [699, 611, 794]); s. die Tabelle S. B 566. Die Eisencyanblausorten zeigen mehr oder weniger stark Kupfer- oder Bronzeglanz, besonders der letzte wird geschätzt [1053]). Ein Teig des leichteren Stahlblaus mit 25% hat ungefähr dieselbe Konsistenz wie ein Teig des schwereren Pariserblaus mit 30% [869]). Die Eisenblaufarbstoffe sind im Licht sehr beständig, aber gegen Einwirkung alkalischer Stoffe sehr empfindlich. Über Löslichkeit und Verhalten gegen Reagentien sind schon S. B 574 Angaben gemacht worden.

Andere Eisencyanfarbstoffe.

Unter dem Namen Hatchetts Braun ist das (meist alkalihaltige) $Cu_2Fe(CN)_6$ als Farbstoff verwendet worden; als dessen Abarten dürften zu betrachten sein Guyards' oder Kupferviolett und Cyanpurpur (Köhler, Cyanverbindungen S. 160). Berlinerbraun ist der durch Verglimmen von reinem Berlinerblau bei 250° verbleibende Rückstand. „Berlinergrün“ (S. B 576) scheint als Farbstoff kaum benutzt worden zu sein. Die grünen Mischfarbstoffe enthalten Berlinerblau.

Verwendung der Eisencyanverbindungen.

Alkaliferrocyanide.

Im Laboratorium. Die Verwendung von Ferrocyaniden als Reagenz in der qualitativen Analyse, als Indikator und Maßflüssigkeit in der Maßanalyse sowie bei kolloidchemischen Untersuchungen ist bereits besprochen worden (S. B 623); $K_4Fe(CN)_6$ als Ausgangsmaterial für KCN (s. unten) ist nicht mehr gebräuchlich, dagegen wird es noch zur Darstellung von Blausäure angewandt (siehe z. B. Beilstein (4. Aufl.) II, 35; Graham-Otto, Lehrbuch II, 863; neuere Vorschrift Fritzmann [929])).

In der Cyanid- und Ammoniakindustrie. $K_4Fe(CN)_6$ war bis etwa 1900 das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Alkalicyanide; zuerst erhielt man diese durch Glühen des Salzes allein oder mit K_2CO_3.

Das letzte Verfahren liefert ein Gemisch von Cyanid und Cyanat (S. B 503). Später ist das Verschmelzen mit Natrium oder Natriumlegierungen (Erlenmeyer, S. B 503) sehr erfolgreich gewesen (vgl. z. B. die Apparatur[1168]). Für die Herstellung synthetischen Ammoniaks werden aus Ferrocyaniden gewonnene Katalysatoren benutzt (S. B 475).

In der Farbstoffindustrie, Färberei, Zeugdruckerei. Der größte Teil aller Alkaliferrocyanide wird heute wie früher zur Darstellung der Eisencyanblaufarben benutzt (s. S. B 573 und S. B 642); sie dienen auch zur Erzeugung von Berlinerblau auf der Faser, und als Beizmittel beim Färben.

In der Metallindustrie. Als Rost- oder Korrosionsschutz sind Alkaliferrocyanide vorgeschlagen[460]) für Eisen und Kupfer[1169]). Sehr gebräuchlich ist die Anwendung von $K_4Fe(CN)_6$ in Härtepulvern, die zu einer oberflächlichen Zementierung des Eisens dienen. Entweder wird das Eisen im Härtepulver längere Zeit geglüht und abgeschreckt oder man bestreicht den zu zementierenden Gegenstand mit dem Härtepulver, glüht und kühlt. Einige neuere Angaben über Härtepulver bei [975]) und [997]). Weiter sind Alkaliferrocyanide als Flußmittel bei Herstellung von Legierungen[1117a]) und im Gemisch mit anderen Stoffen als Löt- und Schweißmittel für Stahl[385]) oder Aluminium[971]) empfohlen worden.

In der Photographie spielt $K_4Fe(CN)_6$ wegen seiner Einwirkung auf Ag und Ag-Verbindungen eine wichtige Rolle. Es dient allgemein als milder Abschwächer. AgJ-Emulsionen werden in Gegenwart von $K_4Fe(CN)_6$ lichtempfindlicher (Lüppo-Cramer[1170]); Solarisation von Platten wird durch dies Salz aufgehoben[1269]).

In der Sprengstoffindustrie hat $K_4Fe(CN)_6$ gelegentlich Verwendung gefunden (vgl. Polkinghorne[320]), Bühler-Wyss[950])).

Für die *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen* (Saatbeize) sind Gemische von $K_4Fe(CN)_6$ mit organischen Stoffen, die komplex gebundenes Hg enthalten, empfohlen worden[979]); auch zur Insektenvertilgung wird das Salz benutzt[977, 931]).

Alkaliferricyanide.

Im *Laboratorium* findet $K_3Fe(CN)_6$ bei der qualitativen und quantitativen Analyse sowie als Oxydationsmittel vielfach Anwendung (s. S. B 623). Bei metallographischen Untersuchungen sind seine alkalischen Lösungen vortreffliche Ätzmittel für W und Mo[1044a]), aber auch für Aluminiumlegierungen, Kohlenstoff- und legierte Stähle[995, 1035, 900a, 1136a]) (daselbst weitere Literatur).

In der *Photographie* wird $K_3Fe(CN)_6$ als Abschwächer (Farmerscher Abschwächer) benutzt, infolge seines Lösungsvermögens für Ag und dessen Salze (vgl. hierzu[838, 1241]); es soll auch zur Vermeidung von Schleierbildung dienen[1244]). Recht weit verbreitet ist seine Verwendung zur Herstellung von Lichtpauspapieren (vgl. S. B 151, sowie Gunst[952])); Cyanotypie; Pellet-Lichtpausverfahren.

Als *Depolarisatoren* für nasse und trockene galvanische Elemente sind Zn-, Cu- oder Ag-Ferricyanid vorgeschlagen worden[1258]).

Für die Herstellung von Farbstoffen werden Ferricyanide zur Zeit wohl nicht mehr benutzt.

Eisencyanfarben.

Obwohl die Bedeutung dieser Farbstoffe durch Ultramarin und die künstlichen organischen Farben etwas vermindert ist, werden sie doch noch im großen Umfange als Öl- und Wasserfarben in der Malerei und Anstrichtechnik, für Spritzlacke, bei der Herstellung von Buntpapier und Tapeten, sowie als Druckfarben verwendet. In der Textilfärberei, besonders aber beim Zeugdruck sind Eisencyanfarben in großem Maßstabe lange Zeit gebräuchlich gewesen; heute dürften sie nur noch in der Seidenfärberei eine Rolle spielen. (P. Heermann: Technologie der Textilveredelung, Berlin 1921). Die früher sehr übliche Herstellung blauer Tinte aus wasserlöslichem Berlinerblau scheint gelegentlich (vgl. [910a]) auch heute noch benutzt zu werden.

Wirtschaftliches.

Ältere Angaben über die Erzeugung von Eisencyanverbindungen findet man in den oben (S. B 637) angeführten Werken. 1915 wurde die deutsche Produktion auf 4000 t, der Weltverbrauch auf 7000—8000 t geschätzt. Neuere Zahlen sind nicht veröffentlicht und waren auch nicht durch Anfrage bei der Cyanidindustrie zu erhalten; insbesondere ist nicht bekannt, in welchem Umfange synthetisches Cyanid zur Gewinnung der Eisencyanverbindungen verwendet wird. Anhaltspunkte für die deutsche Produktion erhält man aus den folgenden Zahlen über den deutschen Außenhandel.

	Alkalieisencyanide			Berlinerblau*)	
	Einfuhr	Ausfuhr		Ausfuhr	
	in t	in t	Wert in 1000 M.	in t	Wert in 1000 M.
1913	77,4	2294,2	2343	2726,5	2548
1925	283	357,9	521	1439,8	2000
1926	82,6	665,8	963	1610,3	2094
1930	21,2	555,0	684	1976,6	2486
1931	4,3	358,7	425	1981,1	2506

*) Einschließlich grüner Mischfarben: die Einfuhr ist unbedeutend.

Literatur zu „Komplexcyanide des Eisens“.

1710.

1a) Anonym, Notitia Coerulei Berolinensis; Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarium. Berlin 1710. S. 377.

1724.

1b) J. Woodward, Phil. Trans. 33, 15 (1724/25).
1c) J. Brown, Phil. Trans. 33, 17 (1724/25).

1725.

1d) St. F. Geoffroy (l'ainé), Mém. de mathém. et de phys. . . . de l'acad. roy. des sc. de l'année 1725, S. 153 u. 220 (Paris).

1731.

1e) G. E. Stahl, Experimenta, observationes, animadversiones CCC numero chym. et phys. Berlin 1731. S. 281.

1743.

1f) Cl. J. Geoffroy (le cadet), Mém. . . . de l'acad. roy. des sc. de l'année 1743, S. 33. (Paris).

1752.

1g) Macquer, Mém. . . . de l'acad. roy. des sci. (Paris) 1752, S. 60.

1764.

2) Meyer, Chym. Versuche zur näheren Erkenntnis des ungelöschten Kalkes.

1772.

3a) Sage, Mineralogie docimastique (ed. II) 166.

1773.

3b) Baumé, Chimie expérimentale et raisonnée. Vol. 3, Paris 1773.

1779.

4a) Bergmann, Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffers. Übersetzt von Weigel, Greifswald. S. 258.

1781.

4b) Macquer, Chym. Wörterbuch (nach der 2. Aufl. übersetzt von Leonhardi) Leipzig 1781. Bd. I, 283.

1782.

4c) Wenzel, Lehre v. d. Verwandtschaft d. Körper. Dresden 1782. S. 409.

1783.

5) Scheele, Kongl. Sv. Vetensk. Akadem. nya Handl. Vol. 3 u. 4. (1782/83). — Memoirs de Chymie, Sec. Part. 141ff. — Opuscul. chemic. et physic. II, 148. — Sämmtl. Physische u. Chem. Werke (herausgegeben von Hermbstädt). Berlin 1793. II, 321.

1790.

6a) Berthollet, Ann. Chim. (1) 1, 32; Crells Ann. (1790), I, 166.

1794.

6b) Gren, Syst. Handb. d. ges. Chem. 2. Aufl. Halle; II (1794), S. 329—359; III (1795), S. 490.

1795.

7a) Berthollet, Crells Ann. **1795**, I, 70.

1797.

7b) Proust, Ann. Chim. (1) **23**, 85.

1802.

7c) Hatchett, Roy. Inst. Gr. Britain Journ. **1**, 306.

1803.

8a) Berthollet, Essaie de statique chimique; Deutsche Übersetzg. v. Bartoldy. Berlin 1811. II, 238.

8b) Curaudau, Ann. chim. **46**, 148.

1805.

8c) Thénard, Ann. Chim. (1) **56**, 81; Gehl. J. **3**, 656 (1807).

1806.

9) Proust, Ann. Chim. (1) **60**, 185, 225; Gehl. J. **3**, 549 (1807).

1809.

10) v. Ittner, Beitr. z. Gesch. d. Blausäure. Freiburg-Konstanz.

1810.

11) Schindler, Phil. Mag. **35**, 71.

1811.

11a) Gay-Lussac, Ann. Chim. (1) **77**, 128; Gilb. Ann. **40**, 229 (1812); Schweigg. J. **2**, 204 (1811).

1813.

12) Berzelius, K. Vetensk. Akad. Handl.

1814.

13) Porrett, Phil. Trans. **1814**, 527; Ann. Chim. Phys. (2) **1**, 120 (1816); s. Nr. 15, Übersetzung.

1815.

14) Porrett, Phil. Trans. **1815**, 220; Ann. Chim. Phys. (2) **1**, 132 (1816); s. Nr. 15, Übersetzung.

14a) Gay-Lussac, Ann. Chim. (1) **95**, 136; Gilb. Ann. **53**, 1 (1816); Schweigg. J. **16**, 1 (1816).

1816.

15) Porrett, Schweigg. J. **17**, 258.

16) Meinecke, Schweigg. J. **17**, 302.

1818.

17) Vauquelin, Ann. Chim. Phys. (2) **9**, 113.

1819.

18) Porrett, Schw. J. **26**, 224.

19) Thomson, Schw. J. **26**, 203.

20) Döbereiner, Schw. J. **26**, 299.

21) Grotthuss, Schw. J. **26**, 385.

22) Robiquet, Ann. Chim. Phys. (2) **12**, 277.

1820.

23) Berzelius, Ann. Chim. Phys. (2) **15**, 144; s. Nr. 26.
24) Berzelius, Ann. Chim. Phys. (2) **15**, 225; s. Nr. 26.
25) Robiquet, Schw. J. **28**, 110.
26) Berzelius, Schw. J. **30**, 1 (Übersetzung von Nr. 23 u. Nr. 24).
27) Döbereiner, Schw. J. **28**, 107.

1822.

28) Gmelin, Schweig. J. **34**, 325.

1826.

28a) Berzelius, Pogg. Ann. **6**, 379.

1830.

29) Robiquet, Ann. Chim. Phys. (2) **44**, 279.

1831.

30) Gay-Lussac, Pogg. Ann. **21**, 490.

1832.

31) Berzelius, Pogg. Ann. **25**, 385.
32) Mosander, Pogg. Ann. **25**, 390; zitiert bei Nr. 31.
32a) Geiger, Lieb. Ann. **1**, 44.

1833.

33) Berzelius, J.-Ber. Berz. **12**, 144.

1834.

34) Duflos, J.-Ber. Berz. **13**, 137.
35) Bertazzi, J.-Ber. Berz. **13**, 264.
36) F. u. E. Rodgers, Phil. Mag. (3) **4**, 91.

1835.

37) Bunsen, Pogg. Ann. **34**, 131; Lieb. Ann. **16**, 156; Ges. Abhandl. **I**, 160.
38) Bunsen, Pogg. Ann. **36**, 404; Ges. Abhandl. I, 173.
39) Everitt, Phil. Mag. (3) **6**, 97.

1836.

40) Hünefeld, J. pr. Chem. (1) **7**, 23.
41) Himly, Bunsen, Pogg. Ann. **38**, 208.
42) Berzelius, Lehrb. d. Chemie. 4. Aufl. 4. Bd. Dresden u. Leipzig.

1837.

43) Stephen, Nash, zitiert von Nr. 55.
44) Bette, Lieb. Ann. **22**, 148.
45) Bette, Lieb. Ann. **23**, 115.

1838.

46) Campbell, Lieb. Ann. **28**, 52.
47) Pelouze, Ann. Chim. Phys. (2) **69**, 40.
48) Wittstein, Repert. Pharm. Buchner (2) **13**, 313.

1839.

49) Preuss, Lieb. Ann. **29**, 323.
50) Pelouze, Lieb. Ann. **29**, 36.

1840.

51) Kane, J. pr. Chem. (1) **19**, 405.
52) Wöhler, Lieb. Ann. **35**, 359.
53) Kane, Lieb. Ann. **35**, 356.
54) Pelouze, J.-Ber. Berz. **19**, 259 s. Nr. 47.
55) Karmarsch, J. pr. Chem. **20**, 175.
56) Völckel, Lieb. Ann. **35**, 359.
57) Herschel, zit. bei Vogel[222]) s. Phil. Mag. (3) **16**, 391.

1841.

58) Liebig, Lieb. Ann. **38**, 20.

1842.

58a) Liebig, Lieb. Ann. **41**, 285.
59) Posselt, Lieb. Ann. **42**, 163.
60) Haidlen, Fresenius, Lieb. Ann. **43**, 129.
61) Harting, J.-Ber. Berz. **21**, 161.

1843.

62) Schönbein, J. pr. Ch. (1) **30**, 129.
63) Rammelsberg, Pogg. Ann. **59**, 13.
64) Fownes, Phil. Mag. (3) **24**, 21.
65) Fownes, Lieb. Ann. **48**, 38.

1844.

66) Glassford, Napier, Phil. Mag. (3) **25**, 66.
67) Monthiers, J.-Ber. Berz. **27**, 172 (1848).
68) Berzelius, J.-Ber. Berz. **23**, 195.

1845.

69) Schönbein, J. pr. Chem. **35**, 185.
70) Boudault, J. pr. Chem. (1) **36**, 24 (s. Nr. 71).
71) Boudault, J. Pharm. Chim. (3) **7**, 438.
72) Runge, Pogg. Ann. Phys. **66**, 95.
73) Boudault, Phil. Mag. (3) **27**, 107.

1846.

74) Williamson, Lieb. Ann. **57**, 225.
75) Schönbein, Pogg. Ann. **67**, 83; Lieb. Ann. **89**, 294 (1854).
76) Schönbein, Fortschr. Phys. **1846**, 228, 231.
76a) Monthiers, C. r. **22**, 435.

1847.

77) Mercer, J. pr. Ch. (1) **42**, 43.
78) Monthiers, J. pr. Ch. (1) **41**, 113; J. Ber. **1847/48**, 477.
79) Boudault, J.-Ber. Berz. **26**, 240 (s. Nr. 71).
80) Selmi, Nouv. Ann. Science Nat. di Bologna (2) **8**, 404.
81) Monthiers, J. Ber. Berz. **26**, 172.

1848.

82) Rammelsberg, Pogg. Ann. Phys. **73**, 80; Ber. Berl. Ak. **1847**, 115; J.-Ber. **1847/48**, 485.
83) Dollfus, Lieb. Ann. **65**, 224.
84) Brandis, Lieb. Ann. **66**, 257.
85) Turnbull, J.-Ber. Berz. **27**, 171. (Mitteilung.)
86) Possoz, Boissière C. r. **26**, 203; J.-Ber. **1847/48**, 1056.
87) Letheby, J.-Ber. Berz. **27**, 175.

1849.

88) Rammelsberg, Pogg. Ann. Phys. **74**, 65.
89) Laurent, J.-Ber. **1849**, 291.
90) Schönbein, Pogg. Ann. Phys. **78**, 513.
91) Playfair, Phil. Trans. **2**, 477; Phil. Mag. (3) **36**, 197, 271, 348.
91a) Kopp, Einleit. i. d. Kristallographie, S. 311; vgl. J. Ber. **1850**, 359, Note.

1850.

92) Playfair, Lieb. Ann. **74**, 317.
93) Miller, Lieb. Ann. **74**, 327 (bei Playfair Nr. 92).
93a) Wöhler, Lieb. Ann. **73**, 218.
93b) Laurent, C. r. **30**, 678.
94) Kyd, Lieb. Ann. **74**, 340.
95) Kyd, J. pr. Chem. (1) **51**, 315.

96) Miller bei Playfair, Phil. Mag. (3) **36**, 197, 271, 348 (s. Nr. 91 u. Nr. 92).
97) Reynoso, Ann. Chim. Phys. (3) **30**, 252; C. r. **30**, 409; J.-Ber. **1850**, 358.
98) Schabus, Ber. Wien. Akad. **4**, 582; J.-Ber. **1850**, 359.
98a) Plücker, Beer, Pogg. Ann. **81**, 157.

1851.

99) Graham, Lieb. Ann. **77**, 138.
99a) Beer, Pogg. Ann. **82**, 434.

1852.

100) Roussin, Journ. Chim. méd. (3) **8**, 321; J. Ber. **1852**, 438.
101) Rammelsberg, Pogg. Ann. Phys. **87**, 107; J. Ber. **1852**, 439.
102) Lauderer, J.-Ber. **1852**, 533.
103) Overbeck, Pogg. Ann. Phys. **87**, 110; Arch. Pharm. (2) **72**, 270; J.-B. **1852**, 438.

1853.

104) Liesching, J.-Ber. **1853**, 682 (s. Nr. 110)..
105) Liebig, Lieb. Ann. **87**, 127.
106) Watson, J.-Ber. **1853**, 738.
107) Davy, J. pr. Ch. **59**, 502; Phil. Mag. **6**, 11.
108) Reimann, J. pr. Ch. (1) **60**, 262.
108a) Gerhardt, Traité de Chimie organique I, 344; Laurent, Gerhardt, C. r. des travaux de Chimie **1850**, 147.

1854.

109) Michel, Krafft, Ann. Chim. Phys. (3) **41**, 471; J.-Ber. **1854**, 295.
110) Liesching, Quart. J. chem. Soc. **6**, 31.
111) Wallace, Quart. J. chem. Soc. **7**, 77; J. pr. Chem. (1) **64**, 77; J.-Ber. **1854**, 378.
112) Lenssen, Lieb. Ann. **91**, 240.
113) Buff, Lieb. Ann. **91**, 253.
114) Bernauer, Zeitschr. Pharm. **1854**, 56.
115) De Haën, Lieb. Ann. **90**, 160; J. pr. Ch. (1) **63**, 127; J.-Ber. **1854**, 741.

1855.

116) Wallace, Quart. J. chem. Soc. **7**, 77; J. pr. Ch. **64**, 77 (s. Nr. 111)
117) Reindel, J. pr. Ch. (1) **65**, 450.
118) Reindel, Dingl. pol. J. **135**, 452.
119) Bramwell, Dingl. pol. J. **135**, 453.
119a) Wild, Arch. Pharm. (2) **81**, 26.

1856.

120) Schulz, J. pr. Ch. (1) **68**, 257.
121) Grimm, Ramdohr, Lieb. Ann. **98**, 127.
121a) Brunnquell, Verh. Ver. Beförd. Gewerbefleiß **1856**, 30; Dingl. polyt. J. **140**, 374, 452; **141**, 47; J.-Ber. **1856**, 794.

1857.

122) Löwe, J.-Ber. **1857**, 273.
123) Tissier, C. r. **45**, 232.
124) Gibbs, Genth, J. pr. Ch. (1) **72**, 148.
125) Rammelsberg, Suppl. z. kristall. Chemie. Leipzig, 108.

1858.

126) Grailich, Kristallogr.-opt. Unters.; Preisschr. Wien; 133.
127) Fresenius, Lieb. Ann. **106**, 210.
128) Nöllner, Lieb. Ann. **108**, 8.
129) v. Lang, Ber. Wien. Akad. (II) **31**, 91.
130) Kuhlmann, C. r. **47**, 677.
131) Handl, Ber. Wien. Akad. (II) **32**, 247.
132) Bill, J.-Ber. **1858**, 631.
133) Rose, Traité complet de chimie analytique, Paris, Bd. I.
134) Bolley, Lieb. Ann **106**, 228.

135) Mohr, Lieb. Ann. **105**, 57.
136) Grailich, v. Lang, Ber. Wien. Akad. (II) **32**, 50.

1859.

137) Böttger, J. pr. Ch. (1) **76**, 238.
138) Löwenthal, J. pr. Chem. (1) **77**, 321; J.-Ber. **1859**, 198.
139) Reindel, J. pr. Ch. (1) **76**, 342.
140) Henry, J.-Ber. **1859**, 399.
141) Murmann, Rotter, Ber. Wien. Akad. **34**, 135.
141a) Schönbein, Dingl. polyt. Journ. **151**, 430; **146**, (1857) 155.

1860.

142) Reimann, Carius, Lieb. Ann. **113**, 39.
143) R. Hoffmann, Lieb. Ann. **113**, 81.
144) Schiff, Lieb. Ann. **113**, a) 199, b) 350.
145) Diehl, J. pr. Ch. (1) **79**, 430; J.-Ber. **1860**, 79.
146) Schrauf, Ber. Wien. Akad. (II) **42**, 138.
146a) Oppenheim, J. pr. Chem. (1) **81**, 305.

1861.

147) Buignet, J. Pharm. (3) **40**, 161, 337; J.-Ber. **1861**, 15.
148) Aschoff, Arch. Pharm. **156**, 258.
149) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3) **61**, 458; J.-Ber. **1861**, 350.
150) Lange, J. pr. Ch. (1) **82**, 135.
150a) Boedeker, Lieb. Ann. **117**, 193; J.-Ber. **1861**, 825.

1862.

151) Graham, Lieb. Ann. **121**, a) 48, b) 50.
152) Rose, Z. anal. Ch. **1**, 297.
153) Piccard, J. pr. Ch. (1) **86**, 459.
154) Wonfor, J. chem. Soc. **15**, 357.
155) Kuhlmann, C. r. **55**, 607.
156) Aug. Vogel, N. Jahrb. Pharm. **18**, 340; J.-Ber. **1862**, 233.
157) Crookes, sowie Lamy J.-Ber. **1862**, 181.
157a) v. Lang, Ber. Wien. Akad. **45** (II), 107.

1863.

158) Braun, Lieb. Ann. **125**, 153.
159) Schlagdenhauffen, J.-Ber. **1863**, 305.
160) Šafařik, J. pr. Ch. (1) **90**, 18; Ber. Wien. Akad. **47** (II), 262.
161) Kuhlmann, Ann. Chim. Phys. (3) **67**, 434.
162) Brodie, Pogg. Ann. Phys. **120**, 302.
163) Sorby, Proc. R. Soc. **12**, 538; Phil. Mag. (4) **27**, 145; J.-Ber. **1863**, 96.
164) Wiesner, Ber. Wien. Akad. **46** (II), 178, 181; Pogg. Ann. Phys. **119**, 336.
165) Gélis, J.-Ber. **1869**, 746.

1864.

166) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III, a) 96, b) 97.
167) Popp, Lieb. Ann. **131**, 179.
168) Schaller, Bl. Soc. chim. (2) **1**, 275.
169) Stridsberg, J.-Ber. **1864**, 304.
170) Schaller, Bl. Soc. chim. (2) **2**, 93.
171) Braun, Lieb. Ann. **132**, 33.

1865.

172) Hesse, Lieb. Ann. **135**, 325.
173) Weltzien, Lieb. Ann. **136**, 166.
173a) Galletti, Z. anal. Chem. **4**, 213.

1866.

174) Martius, J. pr. Ch. (1) **97**, 502.
174a) Hadow, Journ. chem. Soc. **19**, 341.
175) Brücke, J.-Ber. **1866**, 288.

175a) Béchamp, C. r. **62**, 1087; Ann. Chim. Phys. (4) **16**, 202 (1869).
176) Bunge, Z. Ch. **9**, 82.
177) Graham, Pogg. Ann. **129**, 598; Phil. Mag. (4) **32**, 401, 503.
178) Weltzien, Lieb. Ann. **138**, 129; J.-Ber. **1866**, 109.

1867.

179) Pfaff, zitiert bei Reindel, Nr. 180.
180) Reindel, J. pr. Ch. (1) **100**, 6; J.-Ber. **1867**, 370.
181) Heintzel, J. pr. Ch. **100**, 193; J.-Ber. **1867**, 623.
182) Reindel, J. pr. Ch. **102**, 38, 255; J.-Ber. **1867**, 371.
183) Reindel, J. pr. Ch. **102**, 43; J.-Ber. **1867**, 370.
184) Gintl, Z. anal. Ch. **6**, 446; J.-Ber. **1867**, 862.
185) Marignac bei Des Cloizeaux, Mém. Sav. étrang. Acad. Par. **18**, 669.
186) Scacchi, Mem. Accad. Napoli (2) **4**, 12.
187) M. Traube, Archiv Anatomie u. Physiologie **1867**, 87; J. Ber. **1892** I, 249.

1868.

188) Hesse, Lieb. Ann. **146**, 357; J.-Ber. **1868**, 749.
189) Hermann, Lieb. Ann. **145**, 235.
190) Weith, Lieb. Ann. **147**, 312.
191) Reindel, J. pr. Ch. (1) **103**, 166; Z. Ch. **1868**, 601.
192) Gintl, Ber. Wien. Akad. **57** (II), 384; J.-Ber. **1868**, 303.
193) Gintl, J. pr. Ch. (1) **104**, 85. Auszug von Nr. 192.
194) Curda, Ber. Wien. Akad. **58** (II), 149; J.-Ber. **1869**, 319.
195) Lamy, Des Cloizeaux, C. r. **66**, 1146.
196) E. Meyer, Ber. chem. Ges. **1**, 148; J.-Ber. **1868**, 929.

1869.

197) Wyrouboff, Ann. Chim. Phys. (4) **16**, 280; J.-Ber. **1869**, 317.
198) Wyrouboff, Bl. Soc. chim. (2) **12**, 98; J.-Ber. **1869**, 320.
199) Nicklès, Bull. Soc. chim. (2) **11**, 513; J.-Ber. **1869**, 960.
200) v. Zepharovich, Ber. Wien. Akad. **59** (II), 797; J.-B. **1869**, 323.
201) Städeler, Lieb. Ann. **151**, 1.
202) Schwarz, Dingl. pol. J. **191**, 399; J.-Ber. **1869**, 1035.
203) Reindel, Z. Chem. **1870**, 147; J.-Ber. **1869**, 320.
204) Gintl, Ber. Wien. Akad. **59** (II), 554; J.-Ber. **1869**, 321.
205) Preis, J.-Ber. **1869**, 1036.
206) Reichard, Ch. C. **1869**, 967; Dingl. pol. J. **194**, 502.
207) Lefort, C. r. **69**, 179.
208) Weith, Z. Chem. **1869**, 381; J.-Ber. **1869**, 323.
209) Lamy, Des Cloizeaux, Ann. Chim. Phys. (4) **17**, 331.
210) Graham, Pogg. Ann. **136**, 330.

1870.

211) Wyrouboff, Ann. Chim. Phys. (4) **21**, 271.
212) Wyrouboff, Bl. Soc. chim. (2) **14**, 145.
213) Havrez, Bl. Soc. chim. (2) **14**, 95; J.-Ber. **1870**, 1119.
214) Reindel, Z. Ch. **13**, 147.
215) Reichardt, Arch. Pharm. **142**, 48; J.-Ber. **1870**, 402.
216) Parker, Chem. N. **22**, 313; J.-Ber. **1870**, 999.
217) Schoras, Ber. chem. Ges. **3**, 11.

1871.

218) Blomstrand, J. pr. Ch. (2) **3**, 207.
219) Toczynsky, Z. Chem. **1871**, 276; J. chem. Soc. (2) **9**, 1013; J.-Ber. **1871**, 359.
220) Wenzell, J.-Ber. **1871**, 358.
221) H. Vogel, Ber. ch. G. **4**, 90, 164.
221a) A. Vogel, Ber. ch. G. **4**, 164.
222) Vogel, Photogr. Mitt. 273; Ch. Zbl. **1871**, 221.
223) Rheineck, Dingl. pol. J. **202**, 154.
224) Houston, Chem. N. **24**, 177, 188; J.-Ber. **1871**, 146.

1872.

225) Topsoe, Arch. Sc. phys. nat. Genève **45**, 76; Wien. Akad. **66** (II), 5.
226) Clève, Hœglund, Bl. Soc. chim. (2) **18**, 193.
227) C. Jehn, Arch. Pharm. **200**, 148; Ch. Zbl. **1872**. 516.
228) Böttger, Dingl. pol. J. **206**, 155; J.-Ber. **1872**, 231.
229) Rhien, Dingl. pol. J. **206**, 151; J.-Ber. **1872**, 282.

1873.

230) Atterberg, K. Svens. Vet. Ak. Handl. **12** (1873), Nr. 5, 1; Bull. Soc. chim. (2) **19**, 497; J.-Ber. **1873**, 257.
231) Schnacke, Ch. Zbl. **1873**, 79.
232) Schröder, Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg.

1874.

233) Berthelot, C. r. **78**, 1085.
234) Berthelot, C. r. **78**, 1092.
235) Lea, Am. J. Sci. (3) **7**, 201.
236) Clève, Bl. Soc. chim. (2) **21**, 119.
237) Nicklès, Z. analyt. Chem. **13**, 88.
238) Jolin, Bl. Soc. chim. (2) **21**, 533; J.-Ber. **1874**, 255.
239) Kielmeyer, Dingl. polyt. J. **214**, 324; J.-Ber. **1874**, 1218.
240) Wehrlin, sowie Schlumberger: Referate, Dingl. pol. Journ. **214**, 328.

1875.

241) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **5**, 464.
242) Atterberg, Bl. Soc. chim. (2) **24**, 355; Ber. D. ch. G. **9**, 1475 (1876).
243) Barth, Ber. chem. Ges. **8**, 1484.
244) H. Skraup, Ber. chem. Ges. **8**, 1503; J.-Ber. **1875**, 236.
245) Harcourt, J. Gasbel. **18**, 678.
246) Bong, Bull. Soc. chim. (2) **24**, 264, 268; J.-Ber. **1875**, 234, 904; Ber. ch. G. **8**, 1363.

1876.

247) Terreil, C. r. **82**, 455; J.-Ber. **1876**, 310.
248) Skraup, Ber. Wien. Akad. **74**, (II), 313; J.-Ber. **1876**, 315.
249) Eder, Ch. Zbl. **1876**, 569.
250) Bong, J. chem. Soc. **29**, 907 (s. Nr. 246).
251) Wyrouboff, Ann. chim. phys. (5) **8**, 444; J.-Ber. **1876**, 311.
252) Kern, Chem. N. **33**, 184.
253) Erlenmeyer, Ber. D. ch. G. **9**, 1840; J.-Ber. **1876**, 308.

1877.

254) Eder, J. pr. Ch. (2) **16**, 211; J.-Ber. **1877**, 328.
255) Wiedemann, Phil. Mag. (5) **4**, 276.
256) Wyrouboff, Ann. Chim. Phys. (5) **10**, 409.
257) Skraup, Lieb. Ann. **186**, 371 (s. Nr. 248).
258) Skraup, Lieb. Ann. **189**, 368; Ber. Wien. Akad. **75** (II), 814.
259) Muir, J. chem. Soc. **31**, 651.
260) Muir, J. chem. Soc. **32**, 40.
261) Raybaud, C. r. Soc. biolog. **85**, 935.
262) Groth, Chem. Krist. **1**, 328.
263) Fischer, Lieb. Ann. **190**, 184.
264) Chastaing, Ann. Chim. Phys. (5) **11**, 145.
265) Clarke, Dudley, Am. J. Sci (Sill.) (3) **14**, 281.
266) Pfeffer, Osmot. Untersuchungen 1877, Leipzig.
267) Fresenius, Z. analyt. Chem. **16**, 238.
268) Alander, J.-Ber. **1877**, 1154.

1878.

269) Davy, Chem. N. **38**, 105; J.-Ber. **1878**, 332.
270) Schuler, Ber. Wien. Akad. (II) **77**, 592; J.-Ber. 1878, 330.
271) Thomas, J.-Ber. **1878**, 214.
272) Tscherniak, Günzburg, J.-Ber. **1878**, 1123.

273) Alander, Dingl. pol. J. **226**, 318 (1877); J.-Ber. **1878**, 1124.
274) Spence, J.-Ber. **1878**, 1165.
275) Guthrie, Phil. Mag. (5) **6**, 35.
276) Gladstone, Tribe, Chem. N. **37**, 245; J. chem. Soc. **33**, 306; J.-Ber. **1878**, 191.
277) E. Fischer, Lieb. Ann. **190**, 184.
278) Richards, Behr jr., Z. phys. Ch. **58**, 347; (1907) s. Nr. 678.
279) Raoult, C. r. **87**, 167.

1879.

280) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **18**, 381; C. r. **89**, 65.
281) Eisenberg, Ber. chem. Ges. **12**, 2234.
282) Jörgensen, J. pr. Ch. (2) **20**, 144.
283) Iles, Z. anal. Chem. **18**, 585.
284) Guyard, Bl. Soc. chim. (2) **31**, 435; J.-Ber. **1879**, 324.
285) Bernheimer, Ber. chem. Ges. **12**, 408.
286) Wurster, Roser, Ber. chem. Ges. **12**, 1822.

1880.

287) Lunge, Dingl. pol. J. **238**, 75.
288) Seuberlich, Dingl. pol. J. **238**, 482.
289) Drechsel, J. pr. Ch. (2) **21**, 77.
290) Berthelot, C. r. **91**, 79.
291) Griess, Ber. chem. Ges. **13**, 246, 647.
292) Gintl, Dingl. pol. J. **235**, 248; J.-Ber. **1880**, 394.
293) Eder, Ber. chem. Ges. **13**, 500.
294) Schröder, Ber. chem. Ges. **13**, 1070.
295) Tanatar, Dingl. polyt. J. **237**, 234; J.-Ber. **1880**, 1296.
296) Eisenberg, Lieb. Ann. **205**, 265.
297) Bernheimer, J.-Ber. **1880**, 396.
298) Cahours, Etard, Bl. Soc. chim. (2) **34**, 449.
299) Luckow, Z. anal. Ch. **19**, 1.

1881.

300) Christensen, J. pr. Ch. (2) **23**, 47.
301) Seuberlich, Ber. chem. Ges. **14**, 507; s. Nr. 288.
302) van d. Burg, Ber. chem. Ges. **14**, 1012.
303) Descamps, Ann. Chim. Phys. (5) **24**, 178; J. Ber. **1881**, 316.
303a) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **93**, 815.

1882.

304) Vogel, Ann. Phys. Beibl. **6**, 490.
305) Joannis, Ann. Chim. Phys. (5) **26**, 482.
306) Joannis, C. r. **94**, 725.
307) Pawel, Ber. chem. Ges. **15**, 2600; J. B. **1882**, 294.
308) Smith, J. chem. Soc. **41**, 180.
309) Joannis, C. r. **94**, 531.
310) Joannis, C. r. **94**, 449.
311) Gintl, Z. anal. Ch. **21**, 110.
312) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **95**, 410.

1883.

313) Bloxam, Chem. N. **48**, 73.
314) Noyes, Am. Chem. J. **5**, 97; J.-Ber. **1883**, 464.
315) Merz, Weith, Ber. chem. Ges. **16**, 2890.
315a) Legal, Rep. analyt. Chem. **1883**, 330; Z. analyt. Chem. **22**, 464; J.-Ber. **1883**, 1648.
316) Beckurts, J.-Ber. **1883**, 1340.
317) Longi, Gazz. chim. it. **13**, 87.
318) Zulkowsky, J.-Ber. **1883**, 1695.
319) Zimmermann, Lieb. Ann. **216**, 11.
320) Polkinghorne, Ber. chem. Ges. **16**, 2941; E. P. 6015 (1882).
321) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **96**, 1838.
322) Kunheim, Zimmermann, DRP. 26884; Ber. chem. Ges. **17**, Ref. 243.

1884.

323) Jörgensen, J. pr. Ch. (2) **30**, 10, 30.
324) de Vigne, Engl. Pat. 1112 (1. III. 1883); Ber. chem. Ges. **17**, Ref. 244.
325) Beckurts, J.-Ber. **1884**, 1388.
327) Etard, Bémont, C. r. **99**, 972.
328) Lecoq de Boisbaudran, C. r. **98**, 711; J.-Ber. **1884**, 1602.
329) Willm, Bl. Soc. chim. (2) **41**, 449; J.-Ber. **1884**, 1740.
330) Lasch, J.-Ber. **1884**, 1648.
331) Dyson, J.-Ber. **1884**, 1811.
332) Etard, Bémont, C. r. **99**, 1024.
333) Taylor, Chem. N. **50**, 227.

1885.

334) Eder, Ber. Wien. Akad. **92** II, 340; Monatshefte Chem. **6**, 495.
335) Quincke, Wied. Ann. **24**, 347.
336) Lunge, Ber. chem. Ges. **18**, 2030.
337) Etard, Bémont, J. pr. Ch. (2) **31**, 430; C. r. **100**, 108.
338) Wi. Ostwald, J. pr. Ch. (2) **32**, 300.
339) Etard, Bémont, C. r. **100**, 275.
340) Etard, Bémont, C. r. **100**, 108, s. Nr. 337.
342) Clève, Bl. Soc. chim. (2) **43**, 165.
343) W. A. Noyes, Am. Chem. J. **7**, 145; J.-Ber. **1885**, I, 1600.
344) Reber, Dingl. pol. J. **256**, 42; J.-Ber. **1885**, II, 2215.
345) Sternberg, Dingl. polyt. J. **257**, 539. DRP. 32892 (1884).

1886.

346) W. A. Noyes, Am. Chem. Journ. **8**, 176.
346a) Petri, Engl. P. 1886/7426; Wagners J.-Ber. **1887**, 676.
347) Salzer, Ber. chem. Ges. **19**, 1697.
348) Pebal, Lieb. Ann. **233**, 165; J.-Ber. **1886**, 512.
349) Hjortdahl, Z. Krist. **11**, 251; J.-Ber. **1886**, 512.
350) Blum, Z. analyt. Ch. **25**, 519.
351) Lunge, Ber. chem. Ges. **19**, 868.
352) Richardson, Chem. N. **54**, 297.
353) v. d. Pfordten, Lieb. Ann. **237**, 227 (1887).
354) Knublauch, DRP. 41930; Ber. chem. Ges. **21**, Ref. 208.

1887.

355) Brauns, Z. Krist. **12**, 313.
356) Walden, Z. phys. Ch. **1**, 529.
357) Jackson, Wing, Am. chem. J. **9**, 78; J.-Ber. **1887**, I, 930.
358) Tammann, Mém. Acad. Pétersb. **7**, 35.
359) Knorr, Lieb. Ann. **238**, 137; J.-Ber. **1887** I, 1715.
360) Friedel, C. r. **104**, 995.
361) J. A. Muller, C. r. **104**, 992.
362) Lescoeur, C. r. **104**, 60, 1511, 1799.
363) Reynolds, Journ. chem. Soc. (1888) **53**, 767; J.-Ber. **1887**, 715 s. Nr. 369.
364) Plugge, Arch. Pharm. (3) **25**, 793.
365) Holst, Beckurts, Pharm. Centralhalle **28**, 107.
366) Wolfrum, D.R.P. 40215; J.-Ber. **1887**, 2668; Ber. ch. Ges. **20**, Ref. 666.

1888.

367) Knublauch, Journ. Gasbel. **31**, 374.
368) Norton, Joslin, Am. Chem. J. **10**, 222.
369) Reynolds, J. chem. Soc. **53**, 767; J.-Ber. **1888**, 715.
370) Norton, Windisch, Am. Chem. J. **10**, 223.
371) Freund, Ber. chem. Ges. **21**, 931.
372) Cooke, Chem. N. **58**, 103.
373) Walden, Z. phys. Ch. **2**, 49.
374) Tammann, Ann. Phys. (2) **34**, 299.
375) W. A. Noyes, Am. Chem. J. **10**, 472; J.-Ber. **1888**, 965.
376) Mohler, Ber. chem. Ges. **21**, 1006; J.-Ber. **1888**, 1033.

1889.

377) J. A. Muller, Ann. Chim. Phys. (6) **17**, 93.
378) Guignet, C. r. **108**, 178; J.-Ber. **1889**, I, 621; Ch. Zbl. **1889**, I, 283.
379) Mahla, Ber. chem. Ges. **22**, 111.
380) Yvon, J.-Ber. **1889**, II, 2410.
381) Fock, J. pr. Ch. (2) **39**, 460.
382) Brunner, Chem. News **60**, 168; J.-Ber. **1889**, 2382.
383) Voigt, J.-Ber. **1889**, II, 2406.
384) Moldenhauer, Chem. Ztg. **13**, 1220.
385) Le Chatelier, C. r. **109**, 58.
386) Kassner, Dingl. polyt. J. **274**, 226.
387) Gabriel, Ber. chem. Ges. **22**, 224.
388) W. A. Noyes, Wiley, Am. Chem. J. **11**, 161.
389) Rammelsberg, J. pr. Ch. (2) **39**, 455.
390) Denigès, C. r. **108**, 350; J.-Ber. **1889**, 2442.
391) Kassner, Ch. Ztg. **13**, 1302, 1407.
392) Kassner, Ch. Ztg. **13**, 1701.
393) Knublauch, J. Gasbel. **32**, 450.
394) Hilger, Tamba, J.-Ber. **1889**, II, 2432; Ch. Zbl. **1889**, II, 717.
395) de Vries, Z. phys. Ch. **3**, 103.
396) van't Hoff, Reicher, Z. phys. Ch. **3**, 198.
396a) Ladenburg, Ber. chem. Ges. **22**, 1225.

1890.

397) Leybold, J. Gasbel. **33**, 33.
398) Wagner, Z. phys. Ch. **5**, 31.
399) Kassner, Arch. Pharm. **228**, 432; J.-Ber. **1890**, 2428.
400) Kistiakowsky, Z. phys. Ch. **6**, 97.
401) Kassner, Arch. Pharm. **228**, 182; J.-Ber. **1890**, 2479.
402) Wi. Ostwald, Z. phys. Ch. **6**, 71.
403) Beckurts, Arch. Pharm. **228**, 347.
404) Krannhals, Z. phys. Ch. **5**, 250.
405) Blau, Wien. Monatsh. **10**, 375; J.-Ber. **1890**, 1423.
406) Wanklyn, Cooper, Phil. Mag. (5) **30**, 431; J.-Ber. **1890**, 438.
407) Dubosc, Franz. Pat. 207193.
408) Tammann, Z. phys. Ch. **6**, 237.
410) Prud'homme, Monit. scient. (4) **4**, II, 899; J.-Ber. **1890**, 2478.
411) Prud'homme, C. r. **111**, 45.
412) Kassner, Arch. Pharm. **232**, 226; J.-Ber. **1890**, 2383.
413) Riechelmann, Z. öffentl. Chemie **5**, 188, 190.
414) Dufet, Bl. Soc. fr. min. **13**, 209; Z. Krist. **21**, 276 (1893).
415) Schmidt, Ch. Ztg. **14**, 1439.
416) Gattermann, Rossolymo, Ber. chem. Ges. **23**, 1190; J.-Ber. **1890**, 1754.

1891.

417) Adie, J. chem. Soc. **59**, 344.
418) Negri, Rivista min. crist. ital. **9**, 79.
419) Luckow, Ch. Ztg. **15**, 1491.
420) Gibbs, Reichert, Am. Chem. J. **13**, 361; J.-Ber. **1891**, 2323.
421) Blum, Z. analyt. Ch. **30**, 282.
422) Oberbeck, Ann. Phys. (2) **42**, 193.
423) Klauber, Wien. Monatsh. **12**, 211; J.-Ber. **1891**, 1303.
424) s. 391, 392.
425) Marshall, J. chem. Soc. **59**, 775.
426) Moldenhauer, Chem. Ztg. **15**, 223.
427) Lavenir, Bl. Soc. fr. min. **14**, 113; Z. Krist. **22**, 190 (1894).

1892.

428) Luckow, Ch. Ztg. **16**, 164, 836, 1428.
429) van t'Hoff, Z. phys. Chem. **9**, 477.
430) Quincke, Z. analyt. Ch. **31**, 1; J.-Ber. **1892**, 2530.
430a) Tammann, Z. physik. Chem. **9**, 97.
431) Tammann, Z. physik. Ch. **10**, 255.

432) Walden, Z. physik. Ch. **10**, 699.
433) Doumer, Thèse 1892.
434) v. Bittò, Lieb. Ann. **267**, 372; J.-Ber. **1892**, 2573.
435) Drehschmidt, J. Gasbel. **35**, 225.
436) Traube, J.-Ber. **1892**, 249.
437) Foulis, E. P. 9474; J.-Ber. **1892**, 997.

1893.

438) Autenrieth, Arch. Pharm. **231**, 99.
438a) Meerburg, Z. phys. Chem. **11**, 446.
439) Werner, Z. anorg. Ch. **3**, 282.
440) Kassner, Ch. Ztg. **17**, 1712, 1794, 1855, 1913; J.-Ber. **1893**, 999.
441) J. Traube, Z. anorg. Chem. **3**, 11.
442) van Deventer, Ber. chem. Ges. **26**, 589.
443) Warren, Chem. N. **68**, 100; J.-Ber. **1893**, 998.
444) Bamberger, Storch, Ber. chem. Ges. **26**, 480.
445) Gold- u. Silbersch.-Anstalt, DRP. 69014; J.-Ber. 999; Ber. chem. Ges. **26**, Ref. 648.

1894.

446) Etard, Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 546.
447) Kassner, Arch. Pharm. **232**, 226.
448) Neumann, Z. phys. Chem. **14**, 193.
449) Namias, J.-Ber. **1894**, 205; Ch. Zbl. **1894**, II, 792.
450) Poleck, Ber. chem. Ges. **27**, 1051.
451) Rowland, Chem. N. **70**, 68.
452) Ekker, Rec. Trav. chim. **13**, 36.
453) Crookes, Chem. N. **70**, 81.

1895.

454) Behrens, Anl. zur mikrochem. Analyse. Leipzig.
455) Bower, DRP. 88951; Ch. Zbl. **1897**, I, 215.
456) Messner, Z. anorg. Ch. **8**, 368.
457) Messner, Z. anorg. Ch. **9**, 126.
458) H. C. Jones, Am. Chem. J. **17**, 154.
459) P. Straus, Z. anorg. Chem. **9**, 6.
459a) Moïse, D.R.P. 91708; Ch. Zbl. **1897**, II, 156.
460) Farbenfabrik Bayer & Co., D.R.P. 82886 u. 86672; J.-Ber. **1895** II, 1486.
461) K. A. Hofmann, Z. anorg. Ch. **10**, 262.
462) Palmer, Z. anorg. Ch. **10**, 383.
463) Walker, J. Am. chem. Soc. **17**, 927.
464) Goerlich, Wichmann, D.R.P. 82081; J.-Ber. **1895** II, 1483.
465) Miller, J. Am. chem. Soc. **18**, 1100; s. Nr. 479.
466) Dufet, C. r. **120**, 377.
467) Donald, Chem. Soc. Ind. J. **14**, 464.
468) Beck, a) DRP. 81927, b) 83966. Ber. chem. Ges. **28**, Ref. 698, 1036.
469) Rauter, Z. angew. Ch. **8**, 315.
470) Walker, Am. Chem. J. **17**, 68.
471) J. Traube, Z. anorg. Ch. **8**, 34.
472) Stone, J. Am. chem. Soc. **17**, 473.
473) Westphal, Diss. Berlin **1895**, 24.

1896.

474) Hofmann, Z. anorg. Ch. **11**, 31, 278.
475) Parry, Coste, Analyst **21**, 225; J.-Ber. **1896** III, 2259.
476) Hofmann, Z. anorg. Ch. **12**, 146.
477) Maisel, Chem. Ztg. **20**, Rep. 15; J.-Ber. **1896**, 2257.
478) de Koninck, Prost, Z. ang. Ch. **9**, 460, 564.
479) Miller, J. Am. chem. Soc. **18**, 1100.
480) Kramers, Rec. Trav. chim. **15**, 138.
481) Kassner, Arch. Pharm. **234**, 330, 348.
482) Walker, Chem. Ztg. **20**, Rep. 45; J.-Ber. **1896**, 951; Ref. v. Nr. 463.
483) Fock, Z. Krist. **25**, 347.
484) Tarugi, Gazz. chim. it. **26**, II, 25; J.-Ber. **1896**, 565.

485) C. Marie, R. Marquis, C. r. **122**, 473.
485a) Lescoeur, Ann. Chim. Phys. (7) **9**, 537.
486) Bower, Z. ang. Ch. **1896**, 671; DRP. 88951; J.-Ber. **1896**, 950.
487) Vadam, J. pharm. Chim. (6) **4**, 485.
488) Bower, Ber. chem. Ges. **29**, Ref. 889; E. Pat. 8381 (1895); J.-Ber. 951.

1897.

489) Lewis, Chem. Ztg. **21**, Rep. 139; J.-Ber. **1897**, 1696.
490) Hyde, J. Am. chem. Soc. **19**, 23.
491) Stone, van Ingen, J. Am. chem. Soc. **19**, 542.
492) J. Pfeifer, Chem. Rundschau **12**, 228.
492a) Lance, de Bourgade, D.R.P. 100775; Ch. Zbl. **1899**, I, 766.
493) Miller, Mathews, J. Am. chem. Soc. **19**, 547.
494) Raschen, Brock, Engl. Patent 21678; J.-Ber. **1897**, 1697.
495) Werner, Klein, Z. anorg. Ch. **14**, 40.
496) Tarugi, Nicchiotti, Gazz. chim. ital. **27** (II), 131.
497) Buchböck, Z. phys. Ch. **23**, 157.
498) Berthelot, Thermochimie, Paris, S. 294ff.
499) v. Rad, Rosenfels, Chem. Ztg. **21**, 478; J.-Ber. **1897**, II, 1693.
500) Conroy, Hurter, Brock, J.-Ber. **1897**, II, 1696.
501) Faktor, Chem. Ztg. **20**, Rep. 88, 263.
502) Leeds, Analyst **22**, 9.
503) Spring, Bl. Acad. Belg. (3) **34**, 260.
504) Venturoli, Boll. chim. farm. **36**, 129; J.-Ber. **1897**, 1704.
504a) Rayleigh, Proc. R. Soc. **62**, 204.

1898.

505) J. A. Muller, C. r. **126**, 1421; Ch. Zbl. **1898**, II, 88.
505a) Mijers, Rec. Trav. chim. P. B. **17**, 177.
506) Howe, Campbell, J. Am. chem. Soc. **20**, 29.
507) Franklin, Kraus, Am. chem. J. **20**, 820.
508) Authenrieth, Ch. Ztg. **22**, 866.
509) Conroy, J. Soc. Chem. Ind. **17**, 98, 103.
510) R. Meldrum, Chem. N. **78**, 269.
511) Donath, Ornstein, D.R.P. 110097; Ch. Zbl. **1900**, II, 301.
512) Krefting, Ch. Ind. **21**, 508.
513) Bueb, D. R. P. 112459; Ch. Zbl. **1900**, II, 827; D.R.P. 86913; Ber. chem. Ges. **29**, Ref. 830; D.R.P. 113530; Ch. Zbl. **1900**, II, 702.

1899.

514) Wade, J. chem. Soc. **75**, 254.
515) Schaum, Z. Elektroch. **5**, 316.
517) Conroy, J. Soc. chem. Ind. **18**, 432.
518) J. A. Muller, Bl. Soc. Chim. (3) **21**, 472 u. 475.
519) Bueb, J. Gasbel. **42**, 469, 508.
520) Donath, Margosches, Z. ang. Ch. **12**, 345.
521) Collie, Tickle, Proc. chem. Soc. **15**, 148; Journ. chem. Soc. **75**, 710.
522) Eidmann, J. pr. Ch. (2) **59**, 9.
523) Fresenius, Grünhut, Z. anal. Ch. **38**, 31.
524) J. A. Muller, C. r. **129**, 962.
525) Miolati, Rev. Chim. pure appl. **1**, 103, 545; **2**, 98.
526) Svenderop, Dissert. Berlin.
527) Wyss, Sitzungsber. d. Soc. Ind. von Mülhausen, Okt. 1899.
528) Lindeman, D.R.P. 112217; Ch. Zbl. **1900**, II, 701.
529) Hüfner, v. Zeynek, Arch. Physiol. **1899**, 460.
530) Locke, Edwards, Am. chem. J. **21**, 193, 413.
531) de Koninck, Bl. Soc. chim. Belg. **28**, 144.

1900.

532) Kistiakowsky, Z. phys. Chem. **35**, 431.
532a) Moritz, Z. phys. Chem. **33**, 513.
533) K. A. Hofmann, Lieb. Ann. **312**, 1.
534) Adie, Browning, J. chem. Soc. **77**, 150.

535) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (7) **21**, 204.
536) K. C. Browning, J. chem. Soc. **77**, 1233; Ber. D. ch. G. **35**, 93.
536a) Whetham, Proc. Roy Soc. **66**, 192.
536b) Whetham, Phil. Trans. R. Soc. **194**, 321.
537) Grossmann, D.R.P. 121555; Ch. Zbl. **1901**, II, 68.
538) Walden, Z. anorg. Ch. **23**, 375.
538a) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. P. B. **19**, 236.
539) Miolati, Z. anorg. Ch. **25**, 318.
540) Bueb, J. Gasbel. **43**, 747.
541) Miolati, Rev. Chim. pure appl. **2**, 98.
542) Miller, Fisher, Journ. Am. chem. Soc. **22**, 537.
542a) J. A. Muller, Ann. Chim. Phys. (7) **20**, 377.

1901.

543) Matuschek, Ch. Ztg. **25**, 158, 327, 411, 522, 565, 587, 601, 612.
544) Matuschek, Ch. Ztg. **25**, 815.
545) Fischer, Müller, Ch. Ztg. **25**, 321.
546) Matuschek, Chem. Ztg. **25**, 742.
546a) Flusin, C. r. **132**, 1110.
547) Baeyer, Villiger, Ber. chem. Ges. **34**, 2679.
548) Baeyer, Villiger, Ber. chem. Ges. **34**, 3612.
549) Gentele, Lehrb. der Farbenfabrikation **2**, 298.
550) Dufet, Bull. soc. fr. min. **24**, 121; Z. Krist. **37**, 199 (1903).
551) Feld, D.R.P. 141024; J. Gasbel. **46**, 561.
552) Haber, Z. Elektroch. **7**, 1043.
552a) Morse, Horn, Amer. chem. J. **26**, 81.

1902.

553) Miller, Danziger, J. Am. chem. Soc. **24**, 823.
554) Miller, J. Am. chem. Soc. **24**, 226.
555) Fredenhagen, Z. anorg. Ch. **29**, 396.
556) A. Clève, Z. anorg. Ch. **32**, 140.
557) v. Baeyer, Villiger, Ber. chem. Ges. **35**, 1201.
558) Suzuki, Bull. of the Coll. of Agric. Tokio, **5**, 203.
559) Rupp, Schiedt, Ber. chem. Ges. **35**, 2431; Chem. Ztg. **33**, 3 (1909).
560) Matuschek, Ch. Ztg. **26**, 41.
561) Fischer, Benzian, Ch. Ztg. **26**, 49.
562) Matuschek, Ch. Ztg. **26**, 92.
563) R. Schwartz, Ch. Ztg. **26**, 874.
564) H. Lührig, Ch. Ztg. **26**, 1039.
565) Hantzsch, Desch, Lieb. Ann. **323**, 25.
566) Werner, Lieb. Ann. **322**, 296.
567) Werner, Lieb. Ann. **322**, 261.
568) Parry, Coste, The Chemistry of pigments, London.
569) Feld, D.R.P. 144210 vom 1. 5. 02; Ch. Zbl. **1903**, II, 695.
570) Grützner, Arch. Pharm. **240**, 69.
571) Coffignier, Bl. Soc. chim. (3) **27**, 696.
572) Wyrouboff, Bl. Soc. chim. (3) **27**, 940.
573) Fages, C. r. **134**, 1143; Ann. Chim. anal. appl. **7**, 333.
574) Feld, Journ. Gasbel. **45**, 933.

1903.

575) Bueb, Z. angew. Ch. **16**, 568.
576) Förster, Gyr, Z. Elektroch. **9**, 1.
577) Schaum, v. d. Linde, Z. Elektroch. **9**, 406.
578) Jorissen, Rutten, J. Gasbel. **46**, 716.
579) Abegg, Z. Elektroch. **9**, 569.
580) Buchsweiler Minen, D.R.P. 155806; Ch. Z. **1904**, II, 1525.
581) G. Chrétien, Guinchant, C. r. **136**, 1673.
582) G. Chrétien, Guinchant, C. r. **137**, 65.
583) Grossmanns Cyanide Patents Syndicate D.R.P. 156397; Ch. Zbl. **1904**, II, 1629.
584) Chrétien, C. r. **137**, 191.
585) J. F. Smith, Gas World **39**, Nr. 990, 55.

586) Prud'homme, Bl. Soc. chim. (3) **29**, 1010.
587) Muller, Bl. soc. chim. (3) **29**, 24.
588) Fonzès-Diacon, Carquet, Bl. Soc. chim. (3) **29**, 638.
589) M. Dittrich, C. Hassel, Ber. chem. Ges. **36**, 1929.
590) Gwiggner, Stahl u. Eisen **23**, 260.
591) Feld, J. Gasbel. **46**, 228.
592) Feld, J. Gasbel. **46**, 561.
593) Greshoff, Pharm. Weekbl. **40**, 541.
594) Nicolaysen, Ch. Zbl. **1903**, II, 827.
595) Erlwein, Z. ang. Ch. **16**, 533.
596) Feld, D.R.P. 141024; Ch. Zbl. **1903**, I, 1105.
597) Donnan, Le Rossignol, J. chem. Soc. **83**, 703.
598) Muller, Bull. Soc. chim. (3) **29**, 1158.
598a) Muller, Bull. Soc. chim. (3) **29**, 1161.
599) Bueb, Int. Kongr. angew. Chem. **1903**, II, 531.
600) S. Suzuki, Ch. Zbl. **1903**, II, 585.
601) Smith, J. Soc. chem. Ind. **22**, 472.

1904.

602) Waring, J. Am. chem. Soc. **26**, 4.
603) Miller, Falk, J. Am. chem. Soc. **26**, 952.
604) E. P. Schoch, J. Am. chem. Soc. **26**, 1422.
605) Buchsweiler Minen, D.R.P. 169292; Ch. Zbl. **1906**, I, 1304.
606) Henri, Mayer, C. r. **138**, 757.
607) Hofmann, Heine, Höchtlen, Lieb. Ann. **337**, 1.
608) Feld, Witzeck, J. Gasbel. **47**, 545.
609) A. Brochet, J. Petit, Bl. Soc. chim. (3) **31**, 742.
610) F. Müller, Arch. Physiol. **103**, 541.
611) O. Heine, Eisencyanverbindungen, Diss. München.
612) Stoecker, Journ. Gasbel. **47**, 338; Ch. Zbl. **1904**, I, 1406.
613) Reichard, Z. anal. Ch. **43**, 222, 275.
614) Duclaux, C. r. **138**, 144, 571.
615) Brochet, J. Petit, C. r. **139**, 855.
616) Brochet, Petit, Ann. Chim. Phys. (8) **3**, 433.
617) W. Biltz, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1904**, 1; Auszug: Ber. chem. Ges. **37**, 1766.
618) Chapman, Analyst **29**, 351.
618a) Hausmann, Z. anorg. Ch. **40**, 125.
618b) Berkeley, Hartley, Proc. R. Soc. **73**, 436.
619) Bahadur, Bull. of the Coll. of Agric. Tokyo **6**, 177.
620) Grossmann, Journ. of Gaslight **85**, 90.
621) von Hayek, Z. anorg. Ch. **39**, 240.
622) Feld, J. f. Gasbel. **47**, 132, 157.
623) Feld, D. R. P. 151820; Ch. Zbl. **1904**, II, 381.
623a) Sebor, Z. Elch. **10**, 347.

1905.

624) Jones, Bassett, Am. chem. J. **34**, 290.
625) Matuschek, Ch. Ztg. **29**, 439.
626) J. A. Muller, Bull. Soc. chim. (3) **33**, 945.
627) Hofmann, Resenscheck, Lieb. Ann. **340**, 267.
628) Haber, Z. Elektroch. **11**, 846.
629) Hofmann, Resenscheck, Lieb. Ann. **342**, 364.
630) Barlow, Proc. chem. Soc. **21**, 242; Journ. chem. Soc. **89**, 162.
631) Brochet, Petit, Z. Elektroch. **11**, 441; Ann. Chim. Phys. (8) **5**, 307.
632) G. Meslin, C. r. **140**, 1329.
633) Chrétien, C. r. **141**, 37.
634) G. Meslin, C. r. **140**, 782, 1330.
635) Dewar, Chem. N. **91**, 218.
636) Faktor, Pharm. Post **38**, 153.
637) Jones, West, Am. chem. J. **34**, 357.
638) Leuba, Ann. Chim. anal. **10**, 143. Chem. Zbl. **1905**, I, 1463.
639) Ganassini, Ch. Zbl. **1905**, I, 1268; (s. Nr. 641).
640) Hand, Z. ang. Ch. **18**, 1098.

641) Ganassini, Boll. chim. Farm. **44**, 121, 162.
642) Barlow, Phil. Mag. (6) **10**, 1.
643) Binz, Bertram, Z. ang. Ch. **18**, 168.
644) de Koninck, Bl. Soc. chim. Belg. **19**, 181.
645) Paal, Amberger, Ber. chem. Ges. **38**, 1398.
646) Ost, Kirschten, Z. ang. Chem. **18**, 1323.

1906.

647) Foster, J. chem. Soc. **89**, 912.
648) Bertelsmann, Technologie d. Cyanverbindungen; München 1906, S. 53, 279.
649) G. Meslin, Ann. Chim. Phys. (8) **7**, 145.
649a) Arnold, Z. physiol. Ch. **49**, 397.
649b) Bechhold, Ziegler, Ann. Phys. (4) **20**, 900.
650) Bellowitsch, D.R.P. 189664; Ch. Zbl. **1907**, II, 1998.
651) Vanino, Hartl, J. pr. Chem. (2) **74**, 142.
652) Stavorinus, Journ. of Gaslight **1906**, 2238.
653) Fernekes, J. Am. chem. Soc. **28**, 87, 602.
654) Thiel, Z. Elchem. **12**, 229.
655) Wagener, Tollens, Ber. chem. Ges. **39**, 410.
656) Pickard, J. Kenyon, Pr. chem. Soc. **22**, 42.
657) Pickard, J. Kenyon, J. chem. Soc. **89**, 262.
658) Sonstadt, J. chem. Soc. **89**, 339.
659) Jones, Z. phys. Ch. **55**, 417.
660) Berkeley, Hartley, Phil. Trans. (A) **206**, 481.
661) W. Manchot, K. Zechentmayer, Lieb. Ann. **350**, 368.
662) M. Kohn, Z. anorg. Ch. **49**, 443.
663) Bradley, Am. J. Science (Sill.) (4) **22**, 326.
664) Muller, C. r. **142**, 1516; Ann. Ch. Ph. (8) **9**, 263.
665) Barlow, Phil. Mag. (6) **11**, 595.
666) Coblentz, J.-B. Rad. **3**, 397.
667) J. Fages, Z. anal. Ch. **45**, 409.
668) W. Biltz, W. Geibel, Nachr. Götting. Ges. **1906**, 141.
669) Petri, D.R.P. 188902; Ch. Zbl. **1907**, II, 1285.
670) Petri, D.R.P. 202399; Ch. Zbl. **1908**, II, 1656.
671) Hofmann, Arnoldi, Ber. chem. Ges. **39**, 2204.
672) D. Vitali, Ch. Zbl. **1906**, II, 1780.
673) Venditori, Atti Linc. Rend. (5) **15**, I, 370.
674) Groth, Chem. Krist. Leipzig 1906, I (S. 329).
674a) Morse, Frazer, Hopkins, Amer. chem. Journ. **36**, 1.

1907.

675) Dains, J. Am. chem. Soc. **29**, 727.
676) K. A. Hofmann, Lieb. Ann. **352**, 54 s. Nr. 687.
677) Brown, J. chem. Soc. **91**, 1826.
678) Richards, Behr, Z. phys. Ch. **58**, 301.
679) A. Fraenkel, Mitt. Techn. Gewerbe-Museum Wien (2) **16**, 229.
680) Noyes, Carnegie Institution Publication Nr. **63**, 336.
681) Bechhold, Z. phys. Chem. **60**, 257.
682) Grossmann, Ch. Ztg. **31**, 37.
682a) Gattermann, Lieb. Ann. **357**, 318.
683) Lüppo-Cramer, Z. Ch. Ind. Koll. **1**, 353.
684) Ph. E. Browning, Palmer, Z. anorg. Ch. **54**, 315.
685) Karslake, Am. chem. J. **37**, 637.
686) Weigert, Z. phys. Ch. **60**, 513.
687) Hofmann, Arnoldi, Hiendlmaier, Lieb. Ann. **352**, 54.
687a) Duclaux, Journ. Chim. phys. **5**, 29.

1908.

688) G. Just, Z. phys. Ch. **63**, 513.
689) Pascal, C. r. **147**, 56, 242.
690) H. Bollenbach, Z. anal. Ch. **47**, 687.
690a) H. E. Wohlers, Z. anorg. Chem. **59**, 203.

691) K. A. Hofmann, K. Ott, Ber. chem. Ges. **40**, 4930 (1907).
692) Mac Intosh, Journ. Am. chem. Soc. **30**, 1097.
693) Schottky, Z. phys. Ch. **64**, 415.
694) Earl of Berkeley, Hartley, Burton, Pr. Roy. Soc. A **81**, 434.
695) Larguier des Bancels, C. r. **147**, 266.
696) Briggs, J. chem. Soc. **93**, 1564.
697) Brill, Evans, J. chem. Soc. **93**, 1442.
698) Gernez, Ann. Chim. Phys. (8) **15**, 540.
699) Ch. Cherix, Etude sur les bleus de Prusse industriels. Diss. Lausanne; bei Rose: Mineralfarben S. 232, 1916.
700) Bollenbach, Luchmann, Z. anorg. Ch. **60**, 446.
701) Ch. Cherix, Dissertation Lausanne S. 23.
702) Ph. E. Browning, Palmer, Z. anorg. Ch. **59**, 71.
703) Colman, The Analyst **33**, 261 ref. in Journ. Gaslighting **1908**, 171.
704) Luchmann, Dissert. Münster.
705) Vilschin, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **40**, 480.

1909.

706) Robinson, J. chem. Soc. **95**, 1353.
707) Petri, D.R.P. 212698; Ch. Zbl. **1909**, II, 764.
708) Lewis, Sargent, J. Am. chem. Soc. **31**, 355, 363.
709) H. C. Jones, W. W. Strong, Phys. Z. **10**, 499.
710) G. Just, Berezowski, Z. Elektroch. **15**, 297.
711) Schottky, Phys. Z. **10**, 634.
712) Earl of Berkeley, Hartley, Burton, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **209**, 177.
713) Earl of Berkeley, Hartley, Stephenson, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **209**, 319.
714) Huick, D.R.P. 230826; Ch. Zbl. **1911**, I, 521.
714a) Giral, Caballero, An. Esp. Fis. Quim. **7**, 329.
715) Naumann, Ber. chem. Ges. **42**, 3789.
716) Noyes, Johnston, J. Am. chem. Soc. **31**, 987.
717) Johnston, J. Am. chem. Soc. **31**, 1010.
718) Löwenstein, Z. anorg. Ch. **63**, 125.
719) E. Müller, Stanisch, J. pr. Ch. (2) **79**, 81.
720) E. Müller, Stanisch, J. pr. Ch. (2) **80**, 153.
721) E. Müller, Treadwell, J. pr. Ch. (2) **80**, 170.
722) Hofmann, J. pr. Ch. (2) **80**, 150.
723) Dehn, J. Am. chem. Soc. **31**, 1220.
724) Pascal, Ann. Chim. Phys. (8) **16**, 520.
725) Byk, Jaffe, Z. phys. Ch. **68**, 323.
726) Duclaux, J. Chim. phys. **7**, 405.

1910.

727) Le Blanc, Abhandlungen der Bunsengesellschaft Nr. 3.
728) E. Müller, Diefenthäler, Z. anorg. Ch. **67**, 418.
729) E. Müller, Diefenthäler, Ber. chem. Ges. **43**, 2321.
730) Mecklenburg, Z. anorg. Ch. **67**, 322.
731) F. W. Skirrow, J. Soc. chem. Ind. **29**, 319.
733) G. T. Bedford, Pr. Roy. Soc. A **83**, 454.
734) Noyes, Falk, J. Am. chem. Soc. **32**, 1011.
735) Nernst, Koref, Lindemann, Ber. Berl. Akad. **1910**, 247.
736) H. C. Jones, A. P. West, Am. chem. J. **44**, 508.
737) Nernst, Ber. Berl. Akad. **1910**, 247, 262; Ann. Phys. (4) **36**, 395.
738) Beutel, Wien. Monatsh. **31**, 871, 883, 887.
739) Mercks Index. III. Auflage.
740) Colman, Analyst **35**, 295.
741) Whitby, Z. anorg. Ch. **67**, 62, 107.
742) C. Gastaldi, Gazz. chim. ital. **40** (II), 475.
743) Hartley, J. chem. Soc. **97**, 1066, 1725.
744) W. Wolshin, J. Russ. phys. chem. Ges. **42**, 863.
745) Burkheiser, D.R.P. 235006; Ch. Zbl. **1911**, II, 63.
746) Palmer, Z. anorg. Ch. **67**, 448.
747) Etard, Vila, C. r. **150**, 1709.
748) W. Pappadà, Z. Chem. Ind. Koll. **6**, 83.
748a Hantzsch, Z. phys. Chem. **72**, 362.

1911.

749) Schröder, Z. anorg. Ch. **72**, 89.
750) Hartley, J. chem. Soc. **99**, 1549.
751) A. E. Oxley, Pr. Cambridge Soc. **16**, 102.
752) P. Walden, Z. phys. Ch. **78**, 267.
753) Hosford, Jones, Am. chem. J. **46**, 240.
754) E. Müller, J. pr. Ch. (2) **84**, 353.
755) Cambi, Gazz. chim. it. **41**, I, 157.
756) Kellerhoff, Dissertation Erlangen 1911.
757) Schwarzkopf, Abh. d. deutschen naturw. u. mediz. Vereins für Böhmen „Lotos" in Prag **3**, 1.
758) Lecocq, Bl. Soc. chim. Belg. **25**, 72.
759) F. E. Bartell, J. phys. Chem. **15**, 659; **16**, 318.
760) Bellucci, Sabatini, Atti Linc. Rend. (5) **20**, I, 176
761) Briggs, J. chem. Soc. **99**, 1019.
762) Schreiber, Ch. Ztg. **35**, 943.
763) Pappadà, Z. Chem. Ind. Koll. **9**, 136.
764) = 763.
765) Bolland, Wien. Monatsh. **32**, 117.
766) Bongiovanni, Boll. Chim. Farm. **50**, 694.
767) Treadwell, Z. anorg. Ch. **71**, 219.
768) Brioni, Boll. Chim. Farm. **50**, 165.
769) Sahlbom, Kollch. Beih. **2**, 79.
770) Thomae, Z. Ch. Ind. Koll. **9**, 19.

1912.

771) Manchot, Merry, Ber. chem. Ges. **45**, 2869.
772) Weisser, Chem. Ztg. **36**, 1285.
773) Rohland, Z. anorg. Chem. **77**, 116.
774) Piutti, Ber. chem. Ges. **45**, 1830.
775) Hauser, Biesalski, Ber. chem. Ges. **45**, 3516.
776) Melcher, J. Am. chem. Soc. **34**, 470.
777) Noyes, Falk, J. Am. chem. Soc. **34**, 454.
778) Beutel, Z. ang. Ch. **25**, 995.
779) Weigert, Nernst-Festschrift, Halle 1912, 464.
780) Beutel, Z. anorg. Ch. **78**, 141.
781) M. K. Hoffmann, Lexikon anorg. Verb., Leipzig, 1912—14, **II**, 187
782) Ljubawin, J. Russ. phys. chem. Ges. **44**, I, 609.
783) Howard, Jones, Am. Chem. J. **48**, 500.
784) Peters, Z. anorg. Ch. **77**, 137.
785) Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig **1912**, S. 205.
786) Biesalski, Hauser, Z. anorg. Ch. **74**, 384.
787) E. Müller, Wegelin, Kellerhoff, J. pr. Ch. (2) **86**, 82.
788) Woringer, Ch. Ztg. **36**, 78; J. pr. Chem. (2) **89**, 51.
789) Hartley, J. chem. Soc. **101**, 705.
790) E. Posnjak, Kollch. Beih. **3**, 417.
791) Gillet, Bl. Soc. chim. Belg. **26**, 236.
792) Rudge, Pr. Cambridge Soc. **16**, 465.
793) Gerstacker, Dissert. München 1912.
794) Eibner, Gerstacker, Farben-Zeitung **17**, 2272, 2310, 2420.
795) Grube, Z. Elektroch. **18**, 189.
796) Pappadà, Z. Ch. Ind. Koll. **10**, 181.
797) Paine, Kollch. Beih. **4**, 24.
798) Williams, Proc. Chem. Soc. **28**, 317; J. Soc. chem. Ind. **31**, 468.
799) Williams, J. Soc. chem. Ind. **31**, 468.
800) Ray, Sen, Z. anorg. Ch. **76**, 380.

1913.

801) Grube, Habil.-Schrift. Dresden.
802) Grube, Die elektrolyt. Darstellung des Ferricyankaliums (Sammlg. Ahrens). Enke, Stuttgart 1914.
803) P. Woringer, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Eisencyanverbindungen. Diss. Würzburg 1913.

804) Eibner, Gerstacker, Ch. Ztg. **37**, 137, 178, 195.
805) J. A. Morgan, H. A. Bole, J. Am. chem. Soc. **35**, 1750.
806) McPhail Smith, Z. anorg. Ch. **82**, 63.
807) Cabrera, E. Moles, Arch. Sc. phys. nat. (4) **36**, 502.
808) v. Hevesy, Phys. Z. **14**, 49.
808a) Cambi, Att. Linc. Rend. (5) **22**, 1, 376.
809) Haakh, D.R.P. 281044, Kl. 12K; Ch. Zbl. **1915**, 1, 177.
810) Roscoe, Schorlemmer, Treatise on Chemistry, Vol. **II**, 1256.
811) Bhaduri, Z. anorg. Ch. **81**, 406.
812) Bhaduri, Sarkar, Z. anorg. Ch. **82**, 164.
813) Bhaduri, Z. anorg. Ch. **84**, 95 [1914].
814) Ishizaka, Z. phys. Chem. **83**, 97.
815) Pertusi, Gastaldi, Ch. Ztg. **37**, 609.
816) Röder, Ber. chem. Ges. **46**, 3724.
816a) Manchot, Woringer, Ber. chem. Ges. **46**, 3514.
816b) Riedel, D.R.P. 264528; Chem. Zbl. **1913**, II, 1349.
817) Strömholm, Z. anorg. Ch. **84**, 208 [1914].
818) Dhar, Z. anorg. Ch. **80**, 43.
819) Wells, Am. chem. J. **49**, 205.
820) Vorländer, Ber. chem. Ges. **46**, 181.
821) Vorländer, Häberle, Ber. chem. Ges. **46**, 1612.
822) E. Stock, Farben u. Lacke, S. 197.
823) Venditori, Atti-Linc. Rend. (5) **22**, 1, 162.
824) R. Meissner, Zeitschr. exp. Path. u. Ther. **13**, 284.
825) Beutner, Journ. physical Chem. **17**, 344.
826) Green, Engl. Min. J. **95**, 1233.
827) Th. Ewan, Th. Napier, J. Soc. chem. Ind. **32**, 467.
828) Creighton, Trans. N. S. Inst. Sci. (2) **13**, 61.
829) Williams, Proc. chem. Soc. **29**, 54.
830) Hantzsch, Garrett, Z. phys. Chem. **84**, 321.
831) Hartley, J. chem. Soc. **103**, 1196.
831a) Moseley, Darwin, Phil. Mag. **26**, 210, 1024.

1914.

832) E. Müller, Z. phys. Ch. **88**, 46.
833) Seidel, Diss. Dresden 1914.
834) E. Müller, Ch. Ztg. **38**, 281, 328.
835) E. Müller, J. pr. Ch. (2) **89**, 68.
836) E. Müller, J. pr. Ch. (2) **90**, 119.
837) P. Woringer, J. pr. Ch. (2) **89**, 51.
838) Stenger, Heller, Ch. Zbl. **1914**, II, 5.
839) G. Grube, Z. anorg. Ch. **84**, 190.
840) Grube, Z. Elektroch. **20**, 334.
841) F. Feigl, Ch. Ztg. **38**, 1265.
842) J. Guareschi, Atti Accad. Torino **49**, 15 (1913); Ch. Zbl. **1914**, I, 815.
842a) Cambi, Atti Linc. Rend. (5) **23**, I, 812.
843) Fr. Bayer & Co., D.R.P. 285698 (3. I. 1914); Ch. Zbl. **1915**, II, 292.
844) Fr. Bayer & Co., D.R.P. 286719 (15. I. 1914); Ch. Zbl. **1915**, II, 565.
845) Zuccari, Ann. Chim. applic. **2**, 287.
846) Anderson, Z. ang. Ch. **27**, 532.
847) L. Benoist, H. Copaux, C. r. **158**, 559.
848) Creighton, J. Am. chem. Soc. **36**, 2357.
849) F. W. Gray, W. M. Birse, J. chem. Soc. **105**, 2707.
850) C. Gaudefroy, C. r. **158**, 722.
851) Manchot, Ber. chem. Ges. **47**, 1601.
852) E. Müller, Seidel, Z. anal. Ch. **53**, 416.
853) T. Ishiwara, Sci. Rep. Tôhoku (1) **3**, 303.
854) Riesenfeld, Egidius, Z. anorg. Chem. **85**, 243.
855) J. A. Muller, Bl. Soc. chim. (4) **15**, 491, 494.
855a) Tschugaeff, W. Chlopin, Z. anorg. Ch. **86**, 241.

1915.

856) L. J. Curtman, A. G. Wikoff, J. Am. chem. Soc. **37**, 298.
856a) Welsh, Broderson, J. Amer. chem. Soc. **37**, 816.

857) Knauth, Das Kaliumzinkferrocyanid, die elektrometrische Bestimmung des Zinks. Diss. (Dresden) 1915.
858) Watkins, Jones, J. Am. chem. Soc. **37**, 2626.
858a) Zuccari, Ann. Chim. applic. **3**, 277.
859) Zuccari, Boll. chim. farm. **53**, 321 (1914).
860) Cambi, Atti Linc. Rend. (5) **24**, II, 434.
861) Giral-Pereira, An. Esp. Fis. Qim. **13**, 27, 69.
862) E. Haselhoff, Landw. Jahrbuch **47**, 338.
863) Haller, Färberztg. **1915**, 175.
864) W. H. Bragg, W. L. Bragg, Z. anorg. Chem. **90**, 169.
865) Gilmour, Chem. N. **111**, 217; Chem. Zbl. **1915**, II, 558.
866) Strömholm, Z. anorg. Chem. **90**, 370.
866a) Giral-Pereira, An. Esp. Fis. Quim. **13**, 144.
866b) Giral-Pereira, An. Esp. Fis. Quim. **13**, 166.

1916.

867) Schoch, Felsing, J. Am. chem. Soc. **38**, 1928.
868) E. Valenta, Ch. Ztg. **40**, 398.
869) Bock, Z. ang. Ch. **29**, 166.
870) F. G. W. Knapman, E. L. Randall, Chem. N. **113**, 265.
871) Gallenkamp, Ch. Ztg. **40**, 235.
871a) Berkeley, Hartley, Pr. Roy. Soc. (A) **92**, 480.
872) Dubsky, J. pr. Ch. (2) **93**, 139.
873) Harkins, Pearce, J. Am. chem. Soc. **38**, 2714.
874) von Hevesy, Jb. Rad. **13**, 271.
875) Rose, Die Mineralfarben, Leipzig 1916.
876) Woringer, in Rose: Die Mineralfarben, Leipzig 1916, S. 226.
877) Denigès, Bl. Soc. chim. (4) **19**, 79.
878) Gann, Kollch. Beih. **8**, 64, 117.
879) Tinker, Pr. Roy. Soc. A. **92**, 357.
881) Tveten, Phys. Zeitschr. **17**, 235.
882) Friend, J. chem. Soc. **109**, 715.
883) Chattaway, Harrison, J. chem. Soc. **109**, 171.
883a) Cambi, Atti Linc. Rend. (6) **3**, 8.

1917.

884) Kolthoff, Pharm. Weekbl. **53**, 1739.
885) Justin-Mueller, Bl. Sci. pharmacol. **24**, 29.
886) Russel v. Bichowsky, J. ind. eng. Chem. **9**, 668.
887) Bennett, J. chem. Soc. **111**, 490.
888) Grant, James, J. Am. chem. Soc. **39**, 933.
889) Reitstötter, Koll. Z. **21**, 197.
890) Tinker, Pr. Roy. Soc. (A) **93**, 268.
891) Bachmann, Z. anorg. Chem. **100**, 77.
892) Linhart, J. Am. chem. Soc. **39**, 615.
893) Bennett, J. chem. Soc. **111**, 490; s. Nr. 887.
894) de Coquet, Ann. Chim. anal. **22**, 160.
895) Browning, Porter, Am. Journ. Sci. Sill. (4) **44**, 221.
896) E. Müller, D. Eisen u. seine Verb. Dresden. Leipzig.
897) Haller, Koll. Z. **20**, 76.

1918.

898) Verkade, Rec. Trav. chim. **37**, 315.
899) Hamburger, Z. phys. Chem. **92**, 385.
900) Holmes, J. Am. chem. Soc. **40**, 1187.
900a) Murakami, Sc. rep. Tôh. Univ. **7**, 217; Chem. Zbl. **1921**, II, 496.
901) Ephraim, Ber. chem. Ges. **51**, 644.
902) Scholl, Zinke, Ber. chem. Ges. **51**, 1419.
903) Votoček, Ch. Ztg. **42**, 257.
904) Vorländer, Koll. Z. **22**, 103.
905) Freundlich, Reitstötter, Koll Z. **23**, 23.
905a) Quartaroli, Gazz. chim. it. **48**, I, 65.
906) Weinberg, A. P. 1405371; Ch. Zbl. **1922**, II, 873.

1919.

907) Kolthoff, Pharm. Weekbl. **56**, 1618.
908) Kolthoff, Z. anal. Ch. **57**, 1; Pharm. Weekbl. **54**, 1157.
909) Kolthoff, Chem. Weekbl. **16**, 1406.
910) Werner, Z. anal. Ch. **58**, 23.
910a) Cross, A. P. 1441664; Ch. Zbl. **1923**, II, 1154.
911) Bertelsmann, J. Gasbel. **62**, 205.
912) Donnan, Garner, J. Chem. Soc. **115**, 1313.
913) Hedrich, Dissertation Dresden 1919.
914) Kelley, Bohn, J. Am. chem. Soc. **41**, 1776.
915) Baudisch, Ber. chem. Ges. **52**, 35, 40.
915a) Hantzsch, Ber. D. chem. G. **52**, 1535.
916) Lück, Apoth.-Ztg. **34**, 87.
917) Siegbahn, Ann. Phys. [4] **59**, 56; Phil. Mag. (6) **37**, 601.
918) Scholl. Ber. chem. Ges. **52**, 1142.
919) Guareschi, Gazz. chim. it. **49**, I, 134.
920) Burrows, Turner, J. chem. Soc. **115**, 1429.
921) Potsdamer, J. ind. eng. Chem. **11**, 769.
922) E. Müller, Z. ang. Ch. **32**, I, 351.
923) Ostwald, Mündler, Koll. Z. **24**, 7.
924) Weiser, Sherrick, J. phys. Chem. **23**, 205.
925) Weinland, Chemie d. Komplexverb. Stuttgart 1919, S. 153.
926) Svensson, Ark. Kem. Min. **7**, Nr. 19.
927) Kropf, Photogr. Korr. **56**, 33.

1920.

928) Kolthoff, Z. anorg. Ch. **110**, 143, 147.
928a) Niemz, Diss. Dresden 1920.
929) Fritzmann, J. Russ. phys. chem. Ges. **52**, 227 (1920); Ch. Zbl. **1923**, III, 1557.
930) Winther, Danske Selsk. Skr. **2**, 3.
931) Constantin, A. P. 1390088, (26. 3. 20); Chem. Zbl. **1922**, II, 134.
932) Zuccari, Boll. Chim. farm. **59**, 25.
933) Strontian- u. Pottasche-Fabrik (Roßlau), D.R.P. 330194, Kl. 12K. vom 15. 2. 1920; Ch. Zbl. **1921**, II, 448.
934) Delarozière, F. P. 525627 vom 6. 10. 1920; Ch. Zbl. **1922**, II, 324.
934a) Giesen, D.R.P. 327289, Ch. Zbl. **1921**, II, 124.
935) Heise, Foote, J. ind. eng. Chem. **12**, 331.
936) Grube, Z. anorg. Ch. **112**, 245.
937) Grube, Dulk, Z. ang. Ch. **33**, 141.
938) Ephraim, Moser, Ber. chem. Ges. **53**, 548.
939) Burton, Bishop, J. phys. Chem. **24**, 701.
940) Washburn, übertr. an American Cyanamid Co. Am. P. 1398453; Ch. Zbl. **1922**, II, 945.
941) Formhals, Ch. Ztg. **44**, 869.
942) Bruhns, Z. ang. Ch. **33**, I, 92.
943) Brown, Henke, Miller, J. phys. Chem. **24**, 230.
944) Lifschitz, Rosenbohm, Z. wiss. Phot. **19**, 198.
945) Hartung, Trans. Faraday Soc. **15**, Teil 3, 160.
946) Weiser, Middleton, J. phys. Chem. **24**, 30.
947) Briggs, J. chem. Soc. **117**, 1026.

1921.

948) Getman, J. phys. Chem. **25**, 147.
949) Weiser, Nicholas, J. phys. Chem. **25**, 742.
950) Bühler-Wyss, Schw. P. 91874; Ch. Zbl. **1922**, II, 832.
951) Eggert, Scharnow, Z. Elektroch. **27**, 455.
952) Gunst, D.R.P. 366131, Kl. 57b; Ch. Zbl. **1923**, II, 824.
953) Kolthoff, Z. anal. Ch. **60**, 448.
954) Baudisch, Ber. chem. Ges. **54**, 413.
955) Heydweiller, Z. anorg. Ch. **116**, 42.
956) Aten, Chem. Weekbl. **18**, 140.
957) Cuttica, Canneri, Gazz. chim. it. **51**, I, 169.
958) Bonino, Gazz. chim. it. **51**, II, 261.
959) Fabris, Gazz. chim. it. **51**, II, 374.

960) Ray, Sarkar, J. chem. Soc. **119**, 390.
961) J. Meyer, Z. anorg. Ch. **115**, 203.
962) Mc. Cay, Anderson, J. Am. chem. Soc. **43**, 2372.
963) Burrows, Turner, J. chem. Soc. **119**, 1450.
964) Porter, Browning, J. Am. chem. Soc. **43**, 111.
965) Feigl, Stern, Z. anal. Ch. **60**, 1.
966) Dessemond, Delclève, Fr. Pat. 536951; Chem. Zbl. **1922**, IV, 685; siehe 991.
967) Birk, Dissertation. Hannover.
968) Hannik, Chem. Weekbl. **18**, 522.
969) Odén, Langelius, J. phys. Chem. **25**, 385.
969a) Browne, Mathews, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2336.

1922.

970) Treadwell, Chervet, Helv. Chim. Acta **5**, 633.
971) Alum. Guß- u. Schweißwerk A.G., D.R.P. 374117, Kl. 49f.; Ch. Zbl. **1924**, I, 831.
972) Kolthoff, Rec. Trav. chim. **41**, 343, 425.
973) Steinmetz, Z. Krist. **57**, 233.
974) E. Müller, Lauterbach, Z. anal. Ch. **61**, 398.
974a) Wells, Am J. Sc. (5) **3**, 417.
975) Neher, Can. P. 234785; Ch. Zbl. **1924**, II, 2558.
976) Venable, Moehlmann, J. Am. chem. Soc. **44**, 1705.
976a) Alterthum, Z. Metallk. **14**, 417.
977) Raybaud, C. r. de biologie **85**, 935.
978) Hendrixson, J. Am. chem. Soc. **44**, 2382.
979) Agfa, D.R.P. 397836 Kl. 45 l; Ch. Zbl. **1925**, I, 2724.
980) Baudisch, Bass, Ber. chem. Ges. **55**, 2698.
981) Cumming, J. chem. Soc. **121**, 1287.
982) Vallance, Chem. News **125**, 7.
983) Strickler, Mathews, Journ. Am. chem. Soc. **44**, 1647.
984) Dominik, Przemysl. Chemiczny **6**, 317; Ch. Zbl. **1923**, IV, 494.
985) Fichter, Suter, Helv. chim. A. **5**, 399.
986) Kohn, Wiener Monatshefte **43**, 373; Ber. Wien. Ak. **131**, IIb, 325.
987) E. Müller, Lauterbach, J. pr. Ch. (2) **104**, 241.
987a) Gutmann, Ber. chem. Ges. **55**, 3007.
988) Lunge, Berl, Chem. Techn. Unters.-Methoden, 7. Aufl. **II**, 1077, Berlin 1922.
989) Iwanow, J. Russ. phys. chem. Ges. **54**, 701.
990) Hatschek, Biochem. J. **16**, 475.
990a) Cuttica, Gazz. chim. it. **52**, I, 20.
991) A. Dessemond, A. H. Delclève, E. P. 181719; Chem. Zbl. **1922**, IV, 1047; D.R.P. 394658 Kl. 22f.; Chem. Zbl. **1924**, II, 246.
992) Fogg, James, J. Am. chem. Soc. **44**, 309.
993) Pincass, Ch. Ztg. **46**, 661.
993a) Limann, Z. Phys. **8**, 13.
993b) Reis, Zimmermann, Z. physik. Chem. **102**, 298.

1923.

994) Karaoglanov, Dimitrov, Z. anal. Ch. **63**, 1.
995) Thompson, Whitehead, Metal Ind. (London) **22**, 675.
996) Murmann, Oesterr. Ch.Ztg. **26**, 140.
997) Chenu, F. P. 568306; Chem. Zbl. **1924**, II, 543.
998) Bellucci, Ricca, Atti I. Congr. nat. di Chim. pura ed. appl. 400—403.
999) Vieltorf, Öst. P. 98536; Ch. Zbl. **1925**, I, 2035.
1000) Kolthoff, Z. anal. Ch. **62**, 209.
1001) Kolthoff, Verzyl, Z. anorg. Ch. **132**, 318.
1002) Bellucci, Ricca, Atti 1. Congr. nat. Chim. pur. appl. **1923**, 476—482.
1003) Treadwell, Helv. chim. Acta **6**, 559.
1004) Porlezza, Ann. Chim. appl. **13**, 48; Ch. Zbl. **1923**, IV, 560.
1005) Treadwell, Chervet, Helv. chim. Acta **6**, 550.
1006) Fr. Müller, Z. anorg. Ch. **128**, 125.
1007) E. Müller, Gäbler, Z. anal. Ch. **62**, 29.
1008) Hendrixson, J. Am. chem. Soc. **45**, 2013.
1009) Preuner, Roder, Z. Elektroch. **29**, 54.

1010) Poole, Phil. Mag. (6) **45**, 895.
1011) Cumming, J. chem. Soc. **123**, 2457.
1012) Cole, Phillip. Journ. of Science **23**, 97.
1013) Iimori, Japan. J. Chem. **1**, 43; Ch. Zbl. **1923**, IV, 998.
1014) Bergmann, Miekeley, Lieb. Ann. **432**, 319.
1015) Loeb, Journ. Gen. Physiol. **4**, 741, 759; **5**, 395; **6**, 215.
1016) Burrows, J. chem. Soc. **123**, 2026.
1017) Scholl, Dahll, Hansgirg, Ber. chem. Ges. **56**, 2548.
1018) Hess, Ber. pharm. Ges. **33**, 178.
1019) Feldmann, Dissert. Hannover 1924.
1020) Kornmehl, Dissert. Hannover.
1020a) Collenberg, Sandved, Z. anorg. allg. Chem. **130**, 1.
1021) American Cyanamid Co.; Am. Pat. 1650390 v. 30. 10. 1923; Ch. Zbl. **1928**, I, 846.
1022) Kohn, Benczer, Wiener Monatshefte **44**, 97.
1023) Ges. f. chem. Ind. in Basel, Schw. Pat. 109475; Ch. Zbl. **1925**, II, 609.
1024) Bartell, Carpenter, Journ. physical Chem. **27**, 101.
1025) Weinland, Paul, Z. anorg. Ch. **129**, 243.
1026) Bartell, Carpenter, J. physical Chem. **27**, 346.
1027) Giral, An. Españ. **21**, 236.
1028) Choucroun, J. Chim. phys. **20**, 411; Ch. Zbl. **1924**, I, 1162.
1029) Katz, Koninkl. Akad. Amsterdam Versl. **31**, 542.
1030) Umetsu, Bioch. Z. **135**, 442.
1031) Hantzsch, Z. Elektroch. **29**, 221.
1032) Lowry, Chemistry and Industry **42**, 316.
1033) Bartell, Miller, J. Am. chem. Soc. **45**, 1111.

1924.

1034) Cumming, J. chem. Soc. **125**, 240.
1034a) Lang, Z. anorg. allg. Chem. **138**, 271.
1035) Evans, Journ. Soc. chem. Ind. **43** T, 315.
1036) Verzijl, Kolthoff, Rec. Trav. chim. **43**, 380.
1037) Kolthoff, Verzijl, Rec. Trav. chim. **43**, 389, 394.
1038) Dhar, Sen, Ghosh, J. phys. Chem. **28**, 457.
1039) Bosselmann, Ch. Zbl. **1924**, II, 1289.
1040) Kolthoff, Tomiček, Rec. Trav. chim. **43**, 775, 784.
1041) E. Müller, Wertheim, Z. anorg. Ch. **133**, 411.
1042) Michael & Co., D.R.P. 400189 (v. 17. 5. 23); Ch. Zbl. **1924**, II, 2367.
1043) E. Müller, Z. anorg. Ch. **135**, 265.
1044) Cumming, J. chem. Soc. **125**, 1106, 2541.
1044a) Alterthum, Z. physik. Chem. **110**, 1.
1045) Am. Cyanamid Co., A. P. 1667839; v. 27. 3. 1924; Ch. Zbl. **1928**, II, 185.
1046) Scholl, Dahll, Ber. chem. Ges. **57**, 80.
1047) Dominik, Przemysl Chemiczny **8**, 97.
1048) Hrynakowski, Roczniki Chemji **4**, 298.
1049) Schaede, Ber. D. botan. Ges. **41**, 343.
1050) Walden, Leitvermögen d. Elektrolyte I, S. 142.
1051) Walden, Leitvermögen d. Elektrolyte III, S. 203.
1052) Crittenden, J. Am. chem. Soc. **46**, 1210.
1053) Bock, Farbenzeitung **30**, 680.
1054) Cobenzl, Farbenztg. **30**, 902.
1055) Sanyal, Dhar, Z. anorg. Ch. **139**, 173.
1056) Tomiček, Rec. Trav. chim. **43**, 785.
1056a) Parri, Giorn. Farm. Chim. **73**, 153.
1056b) Ungarelli, Atti Istit. Veneto **83**, II, 81.
1057) Szegvari, Z. phys. Ch. **112**, 295.
1058) Frankert, Wilkinson, J. physical Chem. **28**, 651.
1059) Collander, Kolloid. Beih. **19**, 72.
1060) Bancroft, Gurchot, J. phys. Chem. **28**, 1279.
1061) Delclève, Chim. Ind. **10**, 632.
1062) Jellinek, Kühn, Z. anorg. Chem. **138**, 81.
1062a) Collet, C. r. **178**, 937.
1063) Mindalew, Mitt. wiss.-techn. Arb. in der Republik (Russ.) **13**, 57; Ch. Zbl. **1925**, II, 419.

1064) Bergstrom, J. Am. chem. Soc. **46**, 1559.
1064a) Wagner, Z. phys. Ch. **113**, 261.
1065) Eegriwe, Z. anal. Ch. **65**, 182.
1065a) Butler, Davies, J. Chem. Soc. **125**, 1101.
1066) Rütgerswerke A.-G. u. Leopold Kohl, Dän. P. 34820, v. 27. 8. 1924; Ch. Zbl. **1928**, I, 282.
1067) Bassett, Corbet, J. chem. Soc. **125**, 1358.
1068) Rassow, Schmidt, Z. angew. Ch. **37**, 333.
1068a) Cuy, Bray, Journ. Am. chem. Soc. **46**, 1786.

1925.

1069) del Fresno, Z. Elektroch. **31**, 617; An. Esp. **23**, 427.
1070) Bock, Farbe u. Lack **1925**, 303.
1071) Gall, Manchot, Ber. chem. Ges. **58**, 482.
1071a) Levi, Giorn. Chim. ind. appl. **7**, 410; Strukturber. Z. Krist. 452.
1072) Lang, Z. anorg. Ch. **142**, 280.
1073) Davidson, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 968.
1074) Oberhauser, Z. anorg. Ch. **144**, 257.
1075) Feigl, Schummer, Z. anal. Ch. **64**, 249 [1924].
1076) Kanô, Sc. Rep. Tôh. univ. **14**, 101; Ch. Zbl. **1925**, II, 1781.
1077) Tomiček, Rec. Trav. chim. **44**, 410.
1078) Baur, Helv. Chim. Acta **8**, 403.
1079) Tarugi, Gazz. chim. it. **55**, 951.
1080) Cumming, Brown, J. Soc. chem. Ind. Trans. **44**, 110.
1080a) Cady, Taft, Journ. phys. Chem. **29**, 1075.
1081) Prandtl, Z. anorg. Chem. **143**, 277.
1082) Anonym, Metallbörse **15**, 2723, 2780, 2835.
1083) Rakshit, Z. Elektroch. **31**, 97.
1084) Sogi Masuda, Bioch. Z. **156**, 21.
1085) Anonym, Farbenzeitung **31**, 218, 276.
1086) Gutmann, Z. anal. Ch. **66**, 224.
1087) Weir, J. chem. Soc. **127**, 2245.
1088) Ghosh, Dhar, J. phys. Chem. **29**, 659.
1089) Rosenberg, Bjelaja, J. chim. Ukraine (Russ.) wiss. Tl. **1**, 33; Ch. Zbl. **1925**, II, 1650.
1089a) Ghosh, Dhar, J. phys. Chem. **29**, 435.
1089b) Baudisch, Welo, J. biol. Chem. **64**, 771.
1090) Sen, J. phys. Chem. **29**, 517.
1091) Sen, Mehrotra, Z. anorg. Ch. **142**, 345.
1092) Michaelis, Dokan, Koll. Z. **37**, 67.
1093) Roberts, Phil. Mag. (6) **49**, 397.
1094) Bergstrom, J. phys. Chem. **29**, 160.
1095) Neubert, Kolloidchem. Beih. **20**, 244.
1096) Lang, Z. anal. Ch. **67**, 1.
1097) Rossi, Bocchi, Gazz. chim. it. **55**, 876.
1098) Sen, Z. anorg. Ch. **149**, 139.
1099) Rundfrage d. Beratungsstelle d. Metallwirtschaftsverbandes, Ch. Ztg. 49, 571.
1100) Sanigar, Rec. Trav. chim. **44**, 549.
1101) Mukheerjee, Ghosh, Quart. J. Indian chem. Soc. **1**, 213.
1102) Welo, Nature **116**, 359.
1102a) Davies, J. phys. Chem. **29**, 473.
1103) Jackson, Nature **116**, 360.
1103a) Rây, Gupta, Z. anorg. Ch. **140**, 81 [1924].
1104) Weitz, Müller, Ber. chem. Ges. **58**, 363.
1104a) Mestrezat, Garreau, C. r. **180**, 1069.
1105) Welo, Baudisch, Nature **116**, 606.
1106) Bodensiek, Dissertation. Hannover 1925.
1107) Yajnik, Bhatia, J. Chim. Phys. **22**, 589.
1107a) Heydweiller, Phys. Z. **26**, 526.

1926.

1108) Becker, Z. Elektroch. **32**, 305.
1108a) Gaspar y Arnal, An. Espan. Fis. Quim. **24**, 99.

1109) Diaz de Rada, Gaspar y Arnal, An. Espan. **24**, 150.
1110) Gaspar y Arnal; An. Espan. **24**, 153.
1111) Gaspar y Arnal, Castro-Girona y Pozurama, An. Espan. **24**, 323.
1112) Anonym, Metallbörse **16**, 36.
1113) Anonym, Metallbörse **16**, 89, 145.
1114) Moureu, Dufraisse, Badoche, C. r. **183**, 685.
1115) Sarkar, Bull. Soc. chim. Fr. (4) **39**, 1390.
1116) Kruyt, Roodvoets, v. d. Willigen, Colloid Symposium Monograph **4**, 304, Ch. Zbl. **1928**, II, 859.
1117) Zimmermann, Ann. Phys. (4) **80**, 329.
1117a) Vahan Fener, A. P. 1626925; Ch. Zbl. **1927**, II, 738.
1118) Berkman, Zocher, Z. phys. Ch. **124**, 318.
1119) Farrow, J. chem. Soc. **129**, 49.
1120) Ipatiew, Kisselew, Ber. chem. Ges. **59**, 1412.
1120a) Hepburn, Rec. Trav. chim. **45**, 321.
1120b) Tarugi, Ann. chim. appl. **16**, 407.
1121) Sen, Quart. J. Indian Chem. Soc. **3**, 81.
1122) Kolthoff, Rec. Trav. chim. **45**, 607.
1122a) Cambi, Ricci, Acc. Linc. Rend. (6) **11**, I, 443.
1123) Hillman, Clark, Trans. Am. Soc. Steel Treating **10**, 954.
1124) Uhde, E. P. 253122; Ch. Zbl. **1926**, II, 1564; E. P. 247225; Ch. Zbl. **1926**, I, 3271.
1125) Cumming, Good, J. chem. Soc. **1926**, 1924.
1126) Lachs, Lachmann, Z. phys. Ch. **123**, 303.
1127) Rabinerson, Koll. Z. **39**, 112.
1128) Weiser, J. physical Chem. **30**, 1527.
1129) Sen, Z. anorg. Ch. **149**, 139 [1925].
1130) Sarkar, Phil. Mag. (7) **2**, 1156.
1130a) Someya, Z. anorg. Chem. **159**, 158 [1927].
1131) Kahlenberg, Phil. Mag. (7) **1**, 385.
1132) Bodensiek, Dissert. Hannover T. H. Siehe Nr. 1106.
1133) Gurchot, J. phys. Chem. **30**, 83.
1134) Mehrotra, Dhar, J. phys. Chem. **30**, 1185.
1135) Gatterer, J. chem. Soc. **1926**, 299.
1136) Chatterji, Dhar, Koll. Z. **40**, 97.
1136a) Murakami, Someya, Z. anorg. allg. Chem. **158**, 117.
1137) Steigmann, Ch. Ztg. **50**, 58.
1138) Dhar, Ghosh, J. phys. Chem. **30**, 628.
1139) Ghosh, Dhar, J. phys. Chem. **30**, 1564.
1139a) Ghosh, Dhar, Journ. phys. Chem. **30**, 842.
1140) Luff, Z. anal. Ch. **65**, 97.
1141) Hawliczek, Przemysl Chemiczny **10**, 1; Ch. Zbl. **1926**, II, 1748.
1142) Enna, Ch. Zbl. **1926**, II, 2635.
1143) Hayashi, Koll. Z. **39**, 208.
1144) Schneider, Z. phys. ch. Unterr. **39**, 271.
1145) Michaelis, Dokan, Biochem. Z. **162**, 258 [1925].
1146) Glasstone, Dimond, Jones, J. chem. Soc. **1926**, 2935.
1147) Sen, Quart. J. Indian chem. Soc. **2**, 289.
1148) Bhaduri, Rây, Quart. J. Indian chem. Soc. **3**, 213.
1149) Diaz de Rada, Gaspar y Arnal, An. Espan. **24**, 99; s. Nr. 1108a.

1927.

1150) Burstein, Z. anorg. Ch. **164**, 219.
1151) Rauch, Z. anorg. Ch. **160**, 77.
1152) Schwarz, Tede, Ber. chem. Ges. **60**, 69.
1153) Zsigmondy, Lehrbuch d. Kolloidchemie, Leipzig. 5. Aufl., S. 160/161.
1154) Ghosh, Dhar, Koll. Z. **41**, 223.
1155) Reihlen, Zimmermann, Lieb. Ann. **451**, 75.
1156) Alexandrow, Journ. chem. Ind. (russ.) **4**, 733; Ch. Zbl. **1928**, I, 1332.
1157) Michaelis, Colloid. Symposium Monograph **5**, 135; Ch. Zbl. **1928**, II, 228.
1158) Atanasiu, Bull. Chim. pura aplicata **30**, 51.
1159) J. N. Mukherjee, S. G. Chaudhury, S. P. R. Chauduri, Quarterly. Journ. Indian chem. Soc. **4**, 493; Ch. Zbl. **1928**, I, 662.
1160) Jimori, Z. anorg. Chem. **167**, 145.

1161) Tarugi, Annal. Chim. appl. **17**, 519.
1162) Yoshiki, Journ. pharmac. Soc. Japan. **1927**, 130; Ch. Zbl. **1928**, I, 899.
1163) Laur, Acta Comment. Univ. Dorpatensis, Serie A, **12** (Nr. 5), 1; Ch. Zbl. **1928**, II, 2581.
1164) Manchester Oxide Co., E. P. 296530; Ch. Zbl. **1929**, I, 442.
1165) Cambi, Clerici, Atti Linc. Rend. (6) **5**, 79; Gazz. it. **58**, II, 57.
1166) Cambi, Szegö, Atti Linc. Rend. (6) **5**, I, 636; Gazz. chim. it. **58**, 64 (1928).
1167) Cambi, Szegö, Atti Linc. Rend. (6) **5**, I, 737; Gazz. chim. it. **58**, 71 (1928).
1168) Muhlert, Chem. Apparatur **13**, 221, 269.
1169) Société Chimique des Usines du Rhône, F. P. 34166; Ch. Zbl. **1929**, II, 484.
1170) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **25**, 806.
1171) Wedekind, Fischer, Ber. chem. Ges. **60**, 541, 544.
1171a) Dhar, Chakravarti, Koll. Z. **42**, 120.
1172) Chakravarti, Dhar, Koll. Z. **42**, 124.
1173) Chakravarti, Dhar, Koll. Z. **43**, 377.
1174) Rabinerson, Koll. Z. **42**, 50.
1175) Gadreau, J. Pharm. Chim. (8) **6**, 145.
1176) Rossi, Marzari, Zymologica Chim. Colloidi 2, 25; Ch. Zbl. **1927**, II, 28.
1177) Ghosh, Dhar, J. phys. Chem. **31**, 187.
1178) de Waele, J. Am. chem. Soc. **48**, 2760 [1926].
1179) Büchner, Kleijn, Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam Wisk. natk. Afd. **36**, 622.
1180) Büchner,, Rec. Trav. chim. **46**, 439.
1181) Collins, Chem. N. **134**, 369.
1182) Bray, Kirschman, J. Am. Soc. chem. **49**, 2739.
1183) Hahn, Z. ang. Ch. **40**, 349.
1183a) Cambi, Ann. chim. appl. **17**, 55.
1184) Glasstone, Bridgman, Hodgson, J. chem. Soc. **1927**, 635.
1185) Sidgwick, The electronic Theory of Valency, Oxford 1927.
1186) Iljinski, Lapin, Trans. State Inst. appl. Chem. Moskau (russ.) Lief. **5**, S. 8; Ch. Zbl. **1927**, II, 2144.
1187) La Mer, Mason, J. Am. chem. Soc. **49**, 410.
1188) Hassel, Salvesen, Z. phys. Ch. **128**, 345.
1189) Del Fresno, Vazquez, Z. Elektroch. **33**, 149.
1190) Barbieri, Ber. chem. Ges. **60**, 2415.
1191) Skancke, Schreiner, Phys. Z. **28**, 597.
1192) Hölzl, Monatsh. Chem. **48**, 71.
1193) Skrabal, Ann. Phys. (4) **82**, 138.
1194) Vallance, J. chem. Soc. **1927**, 1328.
1195) van der Driessen, Mareeuw, Pharm. Weekbl. **64**, 189.
1196) Farrow, J. chem. Soc. **1927**, 1153.
1197) Lessheim, Meyer, Samuel, Z. anorg. Ch. **165**, 253.
1198) Walden, Werner, Z. phys. Chem. **129**, 389.
1199) Hantzsch, Ber. chem. Ges. **60**, 1942.
1200) M. Wien, Ann. Phys. (4) **83**, 327; Phys. Z. **28**, 834.
1201) Berkman, Zocher, Z. phys. Chem. **124**, 318.

1928.

1202) Biltz, Z. anorg. Ch. **170**, 161.
1203) Mittasch, Kuss, Emert, Z. anorg. Chem. **170**, 193.
1204) Brill, Mark, Z. phys. Ch. **133**, 443.
1205) Mittasch, Kuss, Z. Elektroch. **34**, 159.
1206) Kruyt, van d. Willigen, Koll. Z. **45**, 307.
1207) Tammann, Jenckel, Z. anorg. Ch. **173**, 337.
1208) Ormont, Z. Elektroch. **34**, 106.
1209) Saal, Rec. Trav. chim. **47**, 73, 385.
1210) I. Tananajew, Z. anorg. Chem. **172**, 403.
1211) Friend, Smirles, J. chem. Soc. **1928**, 2242.
1211a) Mark, v. Susich, Z. Krist. **69**, 115.
1212) E. Müller, Takegami, Z. anal. Ch. **73**, 284.
1213) Getches, E. P. 315889; Chem. Abstr. **24**, 1589 (1930).
1214) Paweck, Hirsch, Z. Elektroch. **34**, 684.
1215) Debye, Falkenhagen, Phys. Z. **29**, 121.
1216) Debye, Falkenhagen, Phys. Z. **29**, 401.

1217) Ernst, Z. Krist. **68**, 150.
1218) M. Wien, Ann. Phys. (4) **85**, 795.
1219) Blumentritt, Ann. Phys. (4) **85**, 812.
1220) Debye, Falkenhagen, Z. Elektroch. **34**, 562.
1221) Falkenhagen, Williams, Z. phys. Chem. **137**, 399.
1222) Takegami, Z. analyt. Chem. **74**, 39.
1223) Kirschman, Ramsey, J. Am. chem. Soc. **50**, 1632.
1224) Jonescu-Matiu, Bl. Soc. Chim. biol. **10**, 252.
1225) Getman, J. phys. Chem. **32**, 187.
1226) Eisenhut, Kaupp, Z. phys. Chem. **133**, 456.
1227) Scagliarini, Pratesi, Atti Linc. Rend. (6) **8**, II, 75.
1228) Davidson, J. Am. chem. Soc. **50**, 2622.
1229) Iimori, Bull. Inst. physical.-chem. Res. [Abstracts] **8**, 11.
1230) Thon, C. r. **187**, 119.
1231) Liesegang, Techn. u. Chem. d. Papier- u. Zellstoffabr. **25**, 125.
1232) Höber, Hoffmann, Pflügers Arch. Physiol. **220**, 558.
1233) Nakaseko, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A **11**, 95.
1234) Collet, Birch, C. r. **187**, 35.
1235) Welo, Philos. Mag. (7) **6**, 481.
1236) La Mer, Sandved, Journ. Am. chem. Soc. **50**, 2656.
1237) Köhler, Z. phys. Chem. **135**, 369.
1238) Choucroun, C. r. **187**, 296.
1239) Turpain, Bony de Lavergne, C. r. **187**, 1280.
1240) Stelling, Z. Physik **50**, 626.
1241) Hausleiter, D.R.P. 465373, Kl. 57f.; Ch. Zbl. **1928**, II, 2092.
1242) Davidson, Welo, Journ. phys. Chem. **32**, 1191.
1242a) E. Müller, Kogert, Z. analyt. Chem. **75**, 235.
1243) Conant, Aston, J. Am. chem. Soc. **50**, 2783.
1244) Reychler, Bull. Soc. chim. Belg. **37**, 33.
1245) Ghosh, Dhar, Koll Z. **44**, 218.
1246) Chemnitius, Chem. Ztg. **52**, 90.
1247) v. Buzágh, Koll. Z. **44**, 156.
1248) Schreinemakers, Koninkl. Akad. Wetensch. **37**, 634.
1249) Cumming, Brown, Journ. Soc. chem. Ind. Trans. **47**, 84.
1250) Bray, Kirschman, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2739.
1251) Brandt, F. P. 661580; Ch. Zbl. **1929**, II, 2000.
1252) Szebellédy, Z. analyt. Chem. **75**, 165.
1253) Richard, Rev. Française Photographie **9**, 302.
1254) Treadwell, Eppenberger, Helv. chim. Act. **11**, 1053.
1255) Chaudhury, Ganguli, Journ. physical Chem. **32**, 1872.
1256) Freundlich, Söllner, Z. phys. Chem. (A) **138**, 349.
1257) Palitzsch, Z. phys. Chem. (A) **138**, 379, 393, 411.
1258) Helbronner, Dutt, E. P. 295589; Ch. Zbl. **1929**, I, 123.
1259) Hettich, Schleede, Z. Phys. **50**, 249.
1260) Rabinowitsch, Kargen, Z. phys. Ch. **133**, 203.
1261) M. Wien, Phys. Z. **29**, 751.
1262) Steyer, Z. anal. Ch. **74**, 108.
1263) Laporte, Z. Phys. **47**, 761.
1264) Cambi, Szegö, Gazz. **58**, 64, 71; Atti. Linc. Rend. (6) **5**, I, 636, 737.
1265) Fischer, Dilthey, Brennstoff Ch. **9**, 122.
1266) Schwicker, Z. analyt. Chem. **74**, 433.
1267) American Cyanamid Co., A. P. 1650390; Ch. Zbl. **1928**, I, 846.
1268) Peterson, Proc. Iowa Acad. Sci. **35**, 201.
1269) Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr. **25**, 224.
1270) Bungenberg de Jong, Rec. Trav. chim. **47**, 797.
1271) Kopaczewski, Rosnowski, Protoplasma **5**, 14.
1272) Briggs, J. phys. Chem. **32**, 1422.
1273) Chakravarti, Dhar, J. Ind. Chem. Soc. **5**, 539.
1273a) Eucken, Kuhn, Z. physik. Chem. **134**, 193.

1929.

1274) Friend, Townley, Vallance, Journ. Chem. Soc. **1929**, 2326.
1275) Diaz de Rada, Bermejo, An. Espan. **27**, 701; Ch. Zbl. **1930**, I, 631.

1276) Falkenhagen, Phys. Z. **30**, 163.
1277) Rieckhoff, Ann. Physik (5) **2**, 577.
1278) Subodh Kumar Majumdar, Journ. Indian chem. Soc. 6, 357.
1279) Scheffer, Böhm, Z. Elektroch. **35**, 484.
1280) del Fresno, Valdés, An. Espan. **27**, 368.
1281) Malaprade, Ann. Chim. (10) **11**, 104.
1282) Beutel, Kutzlnigg, Wien. Monatsh. **51**, 369.
1283) Reihlen, v. Kummer, Lieb. Ann. **469**, 30.
1284) Hölzl, Wien. Monatsh. **51**, 157; Sitz.-Ber. Ak. Wien IIb, **137**, 1109.
1285) M. Wien, Ann. Phys. (5) **1**, 400.
1286) Schtscherbakow, Chem. Zbl. **1929**, II, 723.
1287) van Urk,. Z. analyt. Chem. **77**, 39.
1288) Böhi, Helv. chim. Act. **12**, 121.
1289) Aschenbrenner, Z. phys. Chem. **127**, 415 [1927].
1290) Chaudhury, Chatterjee, Journ. phys. Chem. **33**, 244.
1291) Sheila Roy, J. Ind. Chem. Soc. **6**, 431.
1292) Curtman, Plechner, Chem. N. **138**, 65.
1293) Dunin, Schemjakin, Koll. Z. **47**, 335; J. Russ. Phys. Chem. Ges. **61**, 575.
1294) Diaz de Rada, An. Espan. **27**, 390.
1295) Banerjee, J. Indian chem. Soc. **6**, 259.
1296) Baudisch, Ber. chem. Ges. **62**, 2699.
1297) Baudisch, Ber. chem. Ges. **62**, 2706.
1298) Kutzlnigg, Koll. Z. **47**, 221.
1299) Duclaux, Titéica, C. r. **189**, 101.
1300) Gerassimow, Urshumski, J. Russ. phys. Chem. Ges. **61**, 393.
1301) Schwicker, Z. analyt. Chem. **77**, 161.
1301a) Wilke-Dörfurt, Niederer, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 156.
1301b) Scagliarini, Pratesi, Atti Linc. Rend. (6) **10**, II, 261.
1302) Tokizo Yamatori, Hokkaido J. Med. 7, 217; Chem. Abs. 24 ,1267 (1930).
1303) Weiser, Colloid Symposium Annual 7, 275; Chem. Abs. 24, 4200 (1930).
1304) Cambi, Gazz. chim. it. **59**, 770; Chem. Abs. 24, 1592 (1930).
1305) Reihlen, Zimmermann, Lieb. Ann. **475**, 101.
1305a) Pawlinowa, Ukrain. chem. Journ. 4, 471; Ch. Zbl. **1930**, II, 2881.
1306) Lang, Z. analyt. Ch. **79**, 161.
1307) Shakhkeldian, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **61**, 2217; Chem. Abstr. **24**, 4236 (1930).
1308) Curtman, Wigler, Chem. N. **139**, 353, 369.
1309) Yurito Kawamura, Hakkaido J. Med. (Japan) 7, 287; Chem. Abs. 24, 1010.
1310) Čůta, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **1**, 538 (1929); Ch. Zbl. **1930**, I, 351.
1311) Welo, Physical Review (2) **34**, 296; Ch. Zbl. **1930**, I, 341.

1930.

1312) Schemjakin, Ch. Zbl. **1930**, I, 346.
1313) Gapon, Ch. Zbl. **1930**,I, 346.
1314) Grube, Elektrochemie, Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1930, S. 285.
1315) Gottfried, Nagelschmidt, Z. Krist. **73**, 357.
1316) Hölzl, Wien. Monatsh. **55**, 132.
1317) Glasstone, J. chem. Soc. **1930**, 321.
1318) Joassart, Leclerc, Bull. Soc. chim. Belg. **39**, 231.
1319) Jander, Pfundt, Schorstein, Z. angew. Ch. **43**, 507.
1320) Cambi, Ricci, Atti Linc. Rend. (6) **11**, I, 443.
1321) Brunner, Z. anorg. Chem. **190**, 384.
1322) Reihlen, Kraut, Lieb. Ann. **478**, 219.
1323) McBain, Peaker, J. phys. Chem. **34**, 1033.
1324) La Mer, Friedman, J. Am. Chem. Soc. **52**, 876.
1325) Mukherjee, Chatterji, Kolloidz. **50**, 147.
1326) K. S. Rice, Physiol. Zool. **3**, 72.
1327) Heymann, Salomon, Kieffer, Z. anorg. Ch. **187**, 97.
1328) Schemjakin, Kolloidz. **50**, 58.
1329) Roy, Dhar, J. phys. Chem. **34**, 122.
1330) Barbieri, Gazz. chim. ital. **60**, 229.
1331) Dhar, Prakash, J. phys. Chem. **34**, 954.
1332) Blanc, C. r. **190**, 674.

1333) Hazel, Sorum, J. Am. chem. Soc. **52**, 1337.
1334) Weiser, Mack, J. phys. Chem. **34**, 86.
1335) Saito, Bull. Inst. phys. chem. Research (Tokyo) **8**, 921.
1336) Hölzl, Wien. Monatsh. **56**, 79.
1337) Hölzl, Wien. Monatsh. **56**, 253.
1338) Possner, Ann. Phys. (5) **6**, 875.
1339) Barbieri, Atti Linc. Rend. (6) **11**, 685.
1340) Hieber, Ries, Bader, Z. anorg. Ch. **190**, 215.
1341) Bose, Z. Phys. **65**, 677.
1341 a) Scagliarini, Pratesi, Atti Linc. (Rend.) (6) **11**, I, 193.
1341 b) Nistler, Kolloidchem. Beih. **31**, 1.
1341 c) Szegö, Ostinelli, Gazz. chim. it. **60**, 946.
1341 d) Katsurai, Watanabe, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. **14**, 189; Ch. Zbl. **1931**, I, 1084.
1341 e) Krishnamurti, Indian Journ. Phys. **5**, 651.
1341 f) Foulon, Farbe u. Lack **1930**, 104, 114.
1341 g) van Hoogstraaten, Farbe u. Lack, **1930**, 209, 223, 232, 244.

1931.

1342) Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 157.
1343) Franck, Heimann, Z. angew. Ch. **44**, 372.
1344) Scagliarini, Pratesi, Atti Linc. Rend. (6) **13**, I, 199.
1345) Kohn, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 289.
1346) Klemm, Jacobi, Tilk, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 1.
1347) Fabris, Gazz. chim. it. **61**, 527.
1348) Cambi, Gazz. chim. it. **61**, I, 3.
1349) Samuel, Z. Physik **70**, 43.
1350) Kohn, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 287.
1351) Nagelschmidt, Veröff. K. W. Inst. Silikatforsch. **4**, 27.
1352) Robertson, La Mer, Journ. phys. Chem. **35**, 1953.
1353) Brendel, Phys. Z. **32**, 332.
1354) Saito, Sc. Pap. Inst. phys. chem. Res. **16**, Nr. 312—315; Bull. Inst. phys. chem. Res. (Abstr.) Tokyo **10**, 69.
1355) M. Wien, Ann. Phys. (5) **11**, 429.
1356) Moesveld, Hardon, Z. physik. Chem. A. **155**, 238.
1357) Hackspill, Pinck, Bull. Soc. chim. Fr. (4) **49**, 54.
1358) Britton, Dodd, Journ. chem. Soc. Lond. **1931**, 2332.
1359) Kirigakubo, J. Soc. chem. Ind. Jap. (Suppl.) **34**, 479B.
1359a Rupp, Z. analyt. Chem. **86**, 217.
1359b) Hölzl, Stockmair, Wien. Monatsh. **58**, 289.

1932.

1360) Damaschun, Z. physik. Chem. B **16**, 81.

Katalyse durch Eisen und Eisenverbindungen

Es ist üblich, Katalysatoren bei den katalysierten Reaktionen zu behandeln; wenn hier von diesem durchaus zweckmäßigen Verfahren abgewichen, und eine Gruppe von Katalysatoren zum Sammelpunkt recht verschiedenartiger Reaktionen gemacht wird, so geschieht dies, weil Eisen durch seine vielseitige Verwendung auch auf diesem Gebiet eine Sonderstellung unter den Elementen einnimmt und weil eine solche Übersicht weiteren Forschungen dienlich sein kann.

Obwohl in der Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten, zu der die katalytischen Erscheinungen gehören, eine Trennung heterogener und homogener Reaktionen nicht so scharf durchführbar ist, wie bei den Gleichgewichten, schien es doch von Anfang an nützlich zu sein, heterogene und homogene Katalysen zu sondern; im Laufe der Bearbeitung hat sich dieser Gesichtspunkt auch als zweckmäßig erwiesen. Man wird allerdings an diese Systematik nicht zu hohe Anforderungen stellen dürfen; es gibt eine Reihe von Fällen, z. B. die mikroheterogenen Reaktionen, bei denen die Einordnung nicht ohne gewisse Willkür möglich ist. In solchen Fällen wurden besondere Hinweise gegeben.

Eine vollständige Sammlung aller im Schrifttum verzeichneten durch Eisen oder Eisenverbindungen beschleunigten Reaktionen zu liefern, war nicht das Ziel dieser Übersicht; weder konnten die zahlreichen Reaktionen organischer Stoffe im einzelnen behandelt werden, noch war es erforderlich, die nicht minder zahlreichen Patentschriften mit wirklich brauchbaren oder als brauchbar vermuteten Eisenkatalysatoren aufzuzählen; sie sind in technischen Sonderwerken hinreichend berücksichtigt; hier kam es darauf an, solche Reaktionen hervorzuheben, die vom anorganischen oder physikochemischen Standpunkt näher untersucht waren. Dieser Gesichtspunkt ist auch für die „Theorie der Katalyse“ maßgebend gewesen. In den Abhandlungen über katalytische Erscheinungen nehmen vielfach wiederholte weitschweifige theoretische Betrachtungen über den Mechanismus der Reaktionen einen ungebührlich breiten Raum ein. Hier konnten sie nur insoweit Berücksichtigung finden, als sie in jedem Einzelfall durch besondere Versuche gestützt sind; den allgemeinen Gesichtspunkten tragen die im Literaturverzeichnis (S. B 745) zusammengestellten Schriften über Katalyse ausreichend Rechnung.

Katalyse und Induktion durch Eisenverbindungen in homogenen Systemen

E. Roehrich - Berlin

In der allgemeinen Einleitung (s. oben) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß eine strenge Scheidung zwischen „homogenen“ und „heterogenen“ Katalysen nicht möglich ist; man wird deswegen im folgenden auch eine Anzahl von Reaktionen finden, bei denen es sich um mikroheterogene Systeme handelt, oder z. T. auch um offensichtlich heterogene Systeme, die aber unter wenig geänderten Versuchsbedingungen in echte homogene Systeme mit demselben Reaktionsverlauf übergehen können.

Literatur S. B 709.

Gewisse Eisenverbindungen zeigen, wie schon früher (S. B 20) betont wurde, ausgesprochene Neigung zur Mitwirkung an gekoppelten Reaktionen als Induktoren. Gerade die Untersuchungen aus neuerer Zeit haben nun aber gezeigt, daß vielfach zwischen induzierten und rein katalytischen Reaktionen Übergänge bestehen. Daher war es natürlich, beide Gruppen gemeinsam zu behandeln; der Versuch einer Abgrenzung würde nur zu Wiederholungen und zur Trennung natürlicher Zusammenhänge geführt haben.

„Induzierte" und „katalysierte" Reaktionen (s. S. B 20) stimmen darin überein, daß ein Reaktionsgemisch aus Aktor (Ak) und Akzeptor (Ac), das an und für sich nur sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, bei Zusatz des Induktors oder Katalysators (J) einen mehr oder weniger beschleunigten Umsatz ergibt; sie unterscheiden sich darin, daß bei der Katalyse (theoretisch) unbegrenzte Mengen von Ak und Ac sich umsetzen, wobei der Katalysator unverändert bleibt, während bei Induktion der (induzierte) Umsatz zwischen Aktor und Akzeptor zum Stillstand kommt, wenn der Induktor durch den Aktor in eine neue Verbindungsform übergeführt ist. Das Verhältnis der vom Akzeptor verbrauchten Aktormenge (Ak_A) zu der vom Induktor gebundenen Aktormenge (Ak_J) in Äquivalenten wird als Aktivierungszahl A.Z. $= Ak_A/Ak_J$ bezeichnet.

Induktionswirkungen sind ganz vorwiegend an Ferrosalzen als Induktor mit einem Oxydationsmittel (O_2, H_2O_2) als Aktor untersucht worden. An diese Vorgänge knüpft denn auch die theoretische Deutung der A.Z. an, also die Erklärung dafür, daß die Verteilung des Aktors auf Induktor und Akzeptor (unter bestimmten Bedingungen) nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich geht. Da die Theorien der induzierten Reaktionen sowohl bei der „Autoxydation" (dieses Handb., Bd. IV, 1, 1, S. 55ff.) wie auch bei „Oxydation von Ferrosalzen" (S. B 8ff.) eingehend besprochen sind, so ist eine nochmalige Darlegung der älteren Vorstellungen nicht erforderlich. Wenn man die auf den folgenden Seiten mitgeteilten Versuchsergebnisse betrachtet, so gewinnt man den Eindruck, daß das von der Peroxydtheorie geforderte Auftreten kleiner ganzer A.ZZ. keineswegs die Regel ist; die A.ZZ. sind vielmehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig und nur unter eng begrenzten Verhältnissen findet man für sie kleine ganze Zahlen (S. B 691). Zwangloser lassen sich die gesamten Ergebnisse unter Annahme von Reaktionsketten deuten (Beispiele s. S. B 677, B 687, B 703). Sind die Reaktionsketten lang, so ergibt sich das Bild einer katalytisch beschleunigten Reaktion. Sind die Ketten kurz, so erscheinen die Vorgänge als induzierte Reaktionen mit mehr oder weniger großer Aktivierungszahl.

Reaktionen anorganischer Stoffe

Sauerstoff als Aktor

Oxydation von Sulfit

Schweflige Säure- und Sulfitlösungen werden durch Sauerstoff langsam oxydiert. Schwermetallionen, insbesondere $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, beschleunigen die Oxydation sehr stark; über die Reihenfolge der Wirksamkeit dieser Elemente sind die Angaben widersprechend (Meyer, Binnecker[34]), Titoff[90]), Reinders, Vles[210, 227]), Milbauer, Pazourek[181]), Wolfkowitsch, Belopolski[306])); dies ist zum Teil wohl aus Verschiedenheit der Versuchsbedingungen, insbesondere der p_H-Werte zu erklären. Eisen ist jedenfalls ein ausgesprochener

Literatur S. B 709.

Katalysator der SO_3''-Oxydation (vgl. z. B. außer den bereits angeführten Arbeiten Vorländer, Lainau[263])).

Nach Titoff[90]) soll die katalytische Wirkung von $FeSO_4$ in Na_2SO_3-Lösung nur von kurzer Dauer sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der $Fe^{\cdot\cdot}$-Menge ungefähr proportional und vom O_2-Druck wenig abhängig (Vles[210, 227])). Die Natur des Kations im Sulfit dürfte ohne Einfluß sein[181]).

Erhebliche katalytische Wirkung des Eisens ist nach [227]) nur zwischen $p_H = 4$ und $p_H = 10$ mit Maximum bei $p_H = 8$ erkennbar. Hiermit stimmen ungefähr überein die in Fig. B 159 dargestellten Ergebnisse von Wolfkowitsch, Belopolski[306]); diese Versuche sind ausgeführt an 0,074 m-K_2SO_3-Lösungen mit 0,005 Mol $FeSO_4$/MolSO_2 bei 25° unter Zusatz steigender KOH-Mengen (Lösung ohne Zusatz hat $p_H = 7{,}6$, mit 0,18 Molen KOH/1SO_2: $p_H = 8{,}5$, mit 0,286 Molen KOH/1SO_2: $p_H = 9{,}9$). Die Ordinaten bezeichnen den katalytischen Effekt $K = (m - n)/n$ (m = oxydierte Menge SO_2 in Prozent mit Katalysator; n = oxydierte Menge SO_2 in Prozent ohne Katalysator).

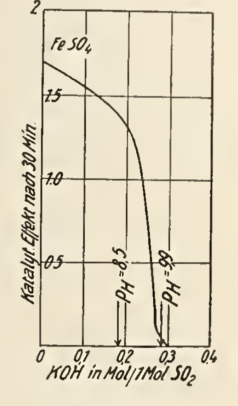


Fig. B 159. Katalytischer Effekt der SO_2-Oxydation bei verschiedenem p_H[306]).

An einer 0,1 molaren $(NH_4)_2SO_3$-Lösung mit $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ Mol $Fe^{\cdot\cdot}$/l fanden Vorländer und Lainau[263]) unter sonst gleichen Verhältnissen einen Oxydationsgrad von 49,7, wenn eine katalysatorfreie und eine $Co^{\cdot\cdot}$-haltige Lösung einen solchen von 5,3 und 100 zeigten.

Bei Zusatz gleicher Mengen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ zu einer Na_2SO_3-Lösung erfolgt nach Titoff[90]) in der ersten Minute eine sehr beschleunigte Oxydation, später geht die Reaktion aber so weiter, als ob nur $Cu^{\cdot\cdot}$ vorhanden wäre.

Wertigkeit und Bindungsform des Eisens. Die bisher erwähnten Versuche sind alle mit $Fe^{\cdot\cdot}$ ausgeführt; aber auch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ soll nach Dufraisse, Horclois[282]) in ähnlicher Weise wirken können, während Haber[289]) dies verneint, weil sich aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und SO_2 ein stabiler Komplex bilde (vgl. hierzu jedoch dies Handbuch IV, 3, 2, B 306 und IV, 1, 1, 386). Smith und Spoehr[215]) haben zeigen können, daß in Gegenwart des komplexbildenden P_2O_7''''-Ions sowohl Fe^{II} wie Fe^{III} die Oxydation des SO_3'' durch O_2 sehr stark katalytisch beschleunigen, und zwar jenes stärker als dieses. Nach Dufraisse und Horclois[282]) wirken dagegen Ferriacetylacetonat sowie Hämatinderivate verzögernd.

Reaktionsmechanismus. Zum Mechanismus dieser Katalyse haben sich im Sinne älterer Anschauungen (abwechselnde Reduktion und Oxydation des Katalysators, Bildung eines Moloxydes) Meyer, Binnecker[34]), Ochs[45]), Smith, Spoehr[215]) geäußert.

Nachdem Bäckström und Mitarbeiter[233, 264]) die nicht katalysierte Autoxydation des SO_3'' im Dunkeln und im Licht als Kettenreaktion erkannt hatten, fand Richter[290]), daß auch die durch $Fe^{\cdot\cdot}$ katalysierte Reaktion durch gewisse für Kettenreaktionen typische negative Katalysatoren (Benzyl-, Isopropylalkohol) ebenso beeinflußt wird, wie jene und betrachtete daher den hier behandelten Vorgang gleichfalls als Kettenreaktion. Von ganz anderen Gesichtspunkten aus ist Haber[289]) zu demselben Ergebnis gekommen; während er aber bei der Katalyse der SO_3''-Autoxydation durch $Cu^{\cdot\cdot}$ die Reaktionsfolge:

$$Cu^{\cdot\cdot} + SO_3'' = Cu^{\cdot} + SO_3' \text{ (Monothionsäure } HSO_3) \quad (1)$$
$$SO_3' + O_2 + H_2O + SO_3'' = 2\,SO_4'' + OH \text{ (Hydroxyl)} + H^{\cdot} \quad (2)$$
$$OH + SO_3'' = SO_3' + OH' \text{ usw.} \quad (3)$$

43*

annimmt, verwirft er einen ähnlichen Vorgang für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (s. oben) und vermutet, daß die Reaktionskette durch den Vorgang

$$Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + SO_3'' + H_2O = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4'' + OH + OH'$$

in Gang gesetzt wird, dem dann (3) und (2) folgen, bis die Kette abbricht.

Oxydation von Arsenit

Die an sich langsam verlaufende Oxydation alkalischer Arsenitlösungen durch Sauerstoff wird durch $Fe(OH)_2$ stark beschleunigt; wie bereits S. B 11 und 12 angegeben, fanden Manchot und Glaser[72]) und Hale[258]) bei hinreichendem As-Überschuß und NaOH:As = 2:1 A.Z. = 1, während Gire[169]) Zunahme der A.Z. bis über 1 mit steigendem NaOH-Gehalt feststellte; auch Wieland und Franke[236]) erhielten nur bei 3—4 NaOH auf 1 As A.Z. bis 1,5. Manchot und Schmid[302]) führen die Befunde von Gire und Wieland, Franke auf unzureichende Berücksichtigung der nicht induzierten Arsenitoxydation in stärker alkalischen Lösungen zurück; sie selbst fanden bei Versuchen, die die erwähnte Fehlerquelle ausschalten, sowohl in NaOH- wie in K_2CO_3-Lösungen für A.Z. niemals Werte über 1. Ihre Versuchsergebnisse sind dargestellt in Fig. B 160, die die Abhängigkeit der A.Z. von dem As_2O_3-Überschuß erkennen läßt. Kurve I bezieht sich auf Lösungen von $2K_2CO_3$:1 As, Kurve II auf solche von 2 NaOH:1 As. Also erst wenn das Verhältnis As:Fe sehr groß ist, steigt A.Z. auf ~ 1. Über den Reaktionsmechanismus vgl. S. B 12.

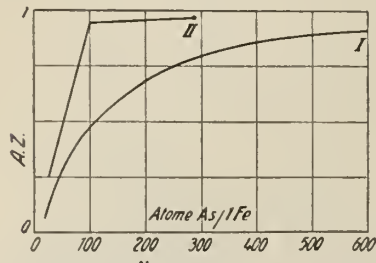


Fig. B 160. Änderung der Aktivierungszahl mit der As_2O_3-Menge[302]).

Während bei den bisher geschilderten Versuchen stets ein heterogenes System vorliegt, wobei völlig dahingestellt bleibt, ob festes oder gelöstes $Fe(OH)_2$ in Reaktion tritt, haben Smith und Spoehr[215]) im homogenen System gearbeitet, indem sie das Eisen als löslichen Pyrophosphat-Komplex verwendeten; sie fanden für eine Lösung von 0,5 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 2,41 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ und 0,490 g $KAsO_2$ in 150 cm² die A.Z. = 1.

Oxydation von Hypo-Phosphit

Hypo-Phosphorigsäure- und Hypo-Phosphit-Lösungen werden weder an sich noch in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Sauerstoff merklich oxydiert (Wieland, Franke[236]), Richter[290])); dagegen ruft Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot}$ eine ungemein kräftige Induktionswirkung hervor [236, 290, 302]); die Oxydation setzt dann plötzlich ein und ist nach kurzer Zeit beendet, wenn alles $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ übergegangen ist. Da jedoch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch H_3PO_2 langsam zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert wird, so schließt sich der Hauptreaktion eine (katalytische) langsame Nachreaktion an [236]).

Die aktivierende Wirkung der $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen ist nach eingehenden Untersuchungen von Wieland, Franke[236]) sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig; die A.Z. ist also stark veränderlich. Eine Zunahme der $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration setzt die A.Z. herab:

Relative $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration:	1	2,5	5	10
A.Z.	4,2	3,6	3,4	2,3

Von der p_H-Konzentration ist die A.Z. in der folgenden Weise abhängig (0,25 m-H_3PO_2-Lösung, 0,0012 m-$FeSO_4$, 10° C):

p_H =	0,3	0,6	1,62	3,5	4,7	6,0	7,3	12,5
A.Z. =	2	3,2	3,54	4,2	4,6	3,6	2,7	0,8

Es tritt also in schwach sauren Lösungen ein Optimum, in stark alkalischen Lösungen nur eine geringe Aktivierung auf.

Die Abhängigkeit der A.Z. von der Konzentration für eine NaH_2PO_2-Lösung von $p_H = 4,7$ mit 0,0005 m-Fe˙˙ bei 10° C zeigt die folgende Zahlenreihe:

Molarität von NaH_2PO_2 =	0,25	1,25	6,25	8,85
A.Z. =	4,8	7,6	11,5	> 17

Ähnlich hohe Werte haben auch Manchot und Schmid[302]) gefunden.

Reaktionsmechanismus. Veränderlichkeit und hohe Werte der A.Z. lassen die Anwendbarkeit der Anlagerungs-Primäroxydtheorie zur Deutung des Reaktionsmechanismus unzulässig erscheinen; Wieland und Franke[236]) sowie Richter[290]) nehmen deswegen an, daß der Induktor Fe˙˙ mit dem Akzeptor H_3PO_2 zunächst eine komplexe Verbindung $(Fe^{II})_x(H_3PO_2)_y$ bildet, in der das Fe^{II} vor Oxydation geschützt, gleichzeitig aber H_3PO_2 gegenüber O_2 reaktionsfähig wird. Nach der Oxydation der H_3PO_2 zerfällt der Komplex, und Fe^{II} kann neue Komplexe bilden, bis es schließlich selbst der Oxydation zu Fe˙˙˙ verfällt und unwirksam wird. Gegen diese Auffassung wenden sich Manchot und Schmid[302]) mit der Begründung, daß in konzentrierten NaH_2PO_2-Lösungen, die die außergewöhnlichen A.ZZ. zeigen, bei der Oxydation auch Ozon auftritt; dieses soll gebildet werden bei Oxydation niederer P-Oxyde, die etwa bei der Oxydation von H_3PO_2 durch O_2 entstehen; es würden mit anderen Worten Nebenreaktionen auftreten, die die hohen A.ZZ. vortäuschen. Von Richter[290]) ist zur Deutung der Wieland-Frankeschen Versuche angenommen worden, daß die Oxydation der H_3PO_2 als Kettenreaktion (nach Christiansen[203])) vor sich geht; diese Annahme ist mit der „Komplextheorie" verträglich, wenn die Energieübertragung innerhalb der Komplexe stattfindet. In der Tat konnte Richter zeigen, daß gewisse für Kettenreaktionen typische negative Katalysatoren (Hydrochinon, Jod, Diphenylamin) auch hier hemmend wirken. Statt der Energieketten von Richter nehmen Bockemüller und Götz[324]) Radikalketten an, welche durch die Oxydation von Fe˙˙ ausgelöst werden und über Radikale $(HPO_2)'$ und $(HPO_4)'$ verlaufen.

Einfluß von Zusätzen. Während Cu˙˙ nach Wieland und Franke[265]) die Reaktion zwischen O_2 und H_3PO_2 nicht beeinflußt, wirkt es bei gleichzeitiger Gegenwart von Fe˙˙ hemmend; in schwach saurer Lösung ($p_H = 6$) wird der erste schnelle „Oxydationsstoß" auf einen längeren Zeitraum ausgedehnt, in schwach alkalischer Lösung ($p_H = 7,3$) wird Fe˙˙ durch Cu˙˙ zu Fe˙˙˙ oxydiert und damit unwirksam gemacht.

Die induzierte Oxydation von H_2PO_2' durch O_2 in Gegenwart von Fe˙˙ kann nach Wieland und Franke[236, 265]) durch geringe Zusätze organischer Säuren in eine katalytische Reaktion übergeführt werden. In diesem Sinne wirken zum Beispiel Dioxymaleïnsäure, Thioglykolsäure, Oxalessigsäure, Acetessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetondicarbonsäure, deren Eigenoxydation nur sehr gering ist. Bei diesen Reaktionen, auf die nicht näher eingegangen werden kann, wird angenommen, daß die organischen Stoffe das entstehende Fe˙˙˙ immer wieder zu Fe˙˙ reduzieren, so daß dessen Wirksamkeit erhalten bleibt; tatsächlich kann auch durch Fe˙˙˙ ein ähnlicher Reaktionsverlauf hervorgerufen werden.

Oxydation von Phosphit

Nach Wieland und Franke[236]) tritt bei Einwirkung von O_2 auf H_3PO_3 und Phosphit durch Fe˙˙ (nicht durch Fe˙˙˙) Aktivierung ein, die für 0,25 m-HPO_3''-

Literatur S. B 709.

Lösung erst merklich wird, wenn $p_H > 5$; unter günstigsten Bedingungen konnte dann A.Z. = 0,4 erreicht werden. Mit Zunahme der HPO_3''-Konzentration steigt die A.Z. an und erreicht (für $p_H = 5$) bei 6,25 und 8,35 molaren Lösungen Werte von 3,2 und 3.

Die Geschwindigkeit der induzierten Reaktion ist unterhalb $p_H = 5$ sehr gering, nimmt dann aber mit steigendem p_H stark zu; die Geschwindigkeit ist der $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration angenähert proportional.

Zusatz von Dioxymaleïnsäure ist wirkungslos im Gegensatz zu deren Verhalten bei H_3PO_2 (s. oben).

Oxydation von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden

Die von Schwermetallen völlig freien Lösungen von H_2S und Alkalisulfiden werden nach Krebs[271]) durch O_2 nur sehr langsam oxydiert. In Gegenwart geringer Mengen von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ usw. tritt Oxydation mit erheblicher Geschwindigkeit ein. In rein wässerigen H_2S-Lösungen ist $Ni^{\cdot\cdot}$, in HCl-sauren ein Gemisch von $Mn^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ am wirksamsten; in Alkalisulfidlösungen sind $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ die besten Katalysatoren. Über die Wirkungen des Eisens gibt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle 1 ($t = 20^0$)

Lösungen	$\frac{\text{cmm übertrag. } O_2}{\text{mg Fe} \times \text{Stunden}}$	Lösungen	$\frac{\text{cmm übertrag. } O_2}{\text{mg Fe} \times \text{Stunden}}$
0,5 m-Na_2S	$0{,}82 \cdot 10^5$	0,09 m-H_2S in H_2O	360
0,5 m-NaHS	$0{,}24 \cdot 10^4$	0,09 m-H_2S in n-HCl	31
0,5 m-$(NH_4)_2S$	$0{,}24 \cdot 10^4$		

Oxydation von $SnCl_2$

Die Oxydation von salzsauren $SnCl_2$-Lösungen wird nach Warynski, Towtkiewicz[146]) durch $Fe^{\cdot\cdot}$ stark beschleunigt (vgl. dieses Handbuch IV, 3, 2, B 22), während die meisten übrigen Schwermetallsalze nur wenig oder gar nicht wirken. Bei steigender $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration tritt ein Optimum der Wirkung auf, wenn auf 100 Mole $SnCl_2 \sim 1$ Atom $Fe^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist; unter diesen Umständen wird die oxydierte $SnCl_2$-Menge (nach einer Stunde) etwa viermal so groß wie ohne Katalysator.

Oxydation von J'

Die Oxydation von J' in saurer Lösung durch Sauerstoff im Dunkeln wird durch $Fe^{\cdot\cdot}$ beschleunigt, doch läßt die Wirkung bald nach (Plotnikow[108])). In einer 0,278 n-KJ- + 0,592 n-HCl-Lösung ist bei 30^0 ohne Katalysator $k \cdot 10^4 = 4{,}9$; in derselben Lösung unter Zusatz von $5 \cdot 10^{-5}$ g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$/l ergab sich:

t (Min.) =	60	120	240	372	510	1440
$k \cdot 10^4$ =	17,7	15,5	13,3	11,3	10,0	6,1 (m. $\log^{10}$ ber.)

Ein ähnlicher starker Abfall trat auch bei Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$ auf.

Oxydation von Ni-Hydroxyd

Die Oxydation einer $Fe(OH)_2$-Lösung durch molekularen Sauerstoff kann nach Mittra und Dhar[182, 211]) die Oxydation von Nickel (II)-Hydroxyd induzieren.

Literatur S. B 709.

Reaktionen zwischen H_2O_2 und Eisenverbindungen

Katalyse des H_2O_2-Zerfalls durch Eisensalze

Übersicht. Unter den zahlreichen Stoffen, die H_2O_2-Lösungen katalytisch nach $2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$ zersetzen (dieses Handbuch II, 1, 92) nehmen die Eisenverbindungen eine besondere Stellung ein:

1. wirken sie sehr spezifisch und sehr stark;

2. bestehen Beziehungen zwischen dem durch Eisen katalysierten H_2O_2-Zerfall und zahlreichen gekoppelten Reaktionen mit Eisen als Induktor und H_2O_2 als Aktor;

3. ist Eisen Bestandteil biologisch wichtiger Stoffe (Hämoglobin), die wie $Fe^{\cdot\cdot}$ auf H_2O_2 wirken (vgl. S. B 756).

4. wirken Eisenverbindungen auf H_2O_2 ganz ähnlich wie gewisse Enzyme (Katalasen, Peroxydasen), so daß man Eisen als Modell dieser Enzymwirkungen betrachtet hat (vgl. Woker, Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie II. Teil 2. Abt. Biologische Katalysatoren 2. Hälfte, Atmungsfermente S. 415 bis 470).

Infolge dieser verzweigten Beziehungen ist die Reaktion zwischen H_2O_2 und Fe-Verbindungen unter sehr verschiedenen experimentellen und theoretischen Gesichtspunkten und mit sehr wechselnden Bedingungen untersucht worden, wobei sich mannigfaltige scheinbare oder wirkliche Widersprüche ergeben haben.

Eine vollständige Besprechung aller dieser Forschungen, die viele entlegene Gebiete einbeziehen müßte, ist daher hier unmöglich; es soll nur eine Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse gebracht werden.

Die Geschwindigkeit des katalytischen H_2O_2-Zerfalls ist in hohem Maße von der Acidität der Lösung abhängig, möglicherweise auch der Reaktionsmechanismus. Eine Tabelle von Spitalsky und Petin[202]) kann einen vorläufigen Überblick geben, wenn auch nicht anzunehmen ist, daß unter allen Verhältnissen die darin enthaltenen Beziehungen gelten werden.

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstante k ($\log^{10}$, Min.) einer H_2O_2-Lösung (bei 25°?) mit 0,0164 g-Atom Fe/l

I. Saure Lösungen. (Lösungen mit freier Säure)

$\frac{\text{g-Äqu. } H_2SO_4 \text{ (frei)}}{\text{g-Atom Fe}}$ =	4,89	2,38	1,53	0,88	0,35	0,17
$k \cdot 10^4$ =	15,1	36,3	58,5	86	121	250

II. Schwach saure Lösungen mit gelben Niederschlägen. (Lösungen ohne freie Säure)

$\frac{\text{g-Äqu. NaOH}}{\text{g-Äqu. } Fe^{\cdot\cdot\cdot} \text{ (neutral)}}$ =	0,21	0,31	0,35	0,48	0,75
$k \cdot 10^4$ (ohne Niederschlag) =	150	100	—	72	10
$k \cdot 10^4$ (mit Niederschlag) =	122	—	82	56	7

III. Schwach alkalische Lösungen mit rotbraunen Niederschlägen.

$\frac{\text{g-Äqu. NaOH}}{\text{g-Äqu. } Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ =	1,57
$k \cdot 10^4$ (ohne Niederschlag) =	0,92
$k \cdot 10^4$ (mit Niederschlag) =	738

IV. Stark alkalische homogene Lösungen: k ist sehr groß.

Literatur S. B 709.

Anmerkung zur Tabelle. Bei allen Versuchen wurde $FeSO_4$ angewendet. k ist berechnet nach $k = 1/t \cdot \ln^e a/(a-x)$, doch sind hier wie auch vielfach sonst die Werte k ($\log^{10}$) = 0,4343 k ($\ln^e$) angegeben. Die Lösungen unter II. und III. sind durch Zusatz von NaOH zu neutralen $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen hergestellt, so daß g-Äqu. NaOH/g-Äqu. $Fe^{\cdots}$ = 1 bedeutet, daß (stoechiometrisch) alle SO_4 an Na gebunden sind.

Hiernach und nach den meist gewählten Versuchsbedingungen erscheint es zweckmäßig, die Katalyse des H_2O_2 in sauren, angenähert neutralen und alkalischen Lösungen getrennt zu besprechen; scharfe Grenzen sind allerdings nicht zu ziehen. Systeme mit kolloidem (auch mikroheterogenem) Katalysator werden später gesondert behandelt, ebenso Lichtwirkungen und andere Sonderfälle; für induzierte Reaktionen mit H_2O_2 als Aktor und Fe als Induktor gilt das Gleiche.

Katalysatoren

Mißverständnisse und Widersprüche sind vielfach dadurch hervorgerufen, daß man den Zusatzstoff sowie die (im reaktionskinetischen Sinne) katalysierende Ionenart, Atomgruppe usw. unterschiedslos als „Katalysator" oder „katalytisch wirksam" bezeichnete, ohne ausdrücklich zu berücksichtigen, daß durch das H_2O_2 selbst (sowie durch etwa vorhandene Fremdstoffe, insbesondere Akzeptoren) im System Umwandlungen hervorgerufen werden können (s. unter Reaktionsmechanismus). H_2O_2 wird katalytisch zersetzt bei Zusatz von Ferro- und Ferrisalzen, Ferraten und vielen komplexen Eisensalzen (z. B. $(Fe(CN)_5H_2O)Na_3$, $(Fe(CN)_5H_2O)Na_2$ (Simon, Reetz[292])), auch durch Fe_2O_3-Sole (s. S. B 689), jedoch nicht oder nur sehr schwach von $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ im Dunkeln (Kistiakowsky[66]); vgl. Skrikantan, Rao[322a]) und Lichteinfluß). Sehr stark wirken Blut, Hämoglobin und Hämatin, doch ist bei diesen wohl nicht nur der Eisengehalt maßgebend.

Versuchsmethodik

Zur Verfolgung der Katalyse wurde entweder die entwickelte Sauerstoffmenge gemessen (Fischer, Brieger[141]), Bohnson[178, 188]), Kuhn, Wassermann[315])), oder es wurde das nicht zersetzte H_2O_2 mit MnO_4' oder nach jodometrischer Methode gemessen (v. Bertalan[168]), Duclaux[184]), Manchot, Lehmann[242]), Simon, Kötschau[223])).

H_2O_2-Zerfall in saurer Lösung

Die *Reaktionskinetik* der durch Eisensalze in saurer Lösung katalytisch beschleunigten Zersetzung von H_2O_2 ist vielfach untersucht worden (Bredig, Müller von Berneck[62]), Fischer, Brieger[140, 141]), von Bertalan[168]), Mummery[145]), Bohnson, Robertson[188, 189]), Duclaux[184]), Spitalsky, Petin[202]), von Kiß, Lederer[225, 226]), Spitalsky, Petin, Burowa[245])). Es herrscht weitgehende Übereinstimmung darüber, daß die Reaktion monomolekular verläuft; die Geschwindigkeitskonstante ist proportional der Eisenkonzentration und umgekehrt proportional der Wasserstoffionenkonzentration [168, 184, 202, 188, 189, 288, 293]), wie die Tab. 3 nach von Bertalan[168]) zeigt:

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstanten k ($\ln^e$, Min.) bei 40° in 0,05 mol. H_2O_2-Lösung.
(Druckfehler sind korrigiert)

1. Konstanter Eisengehalt (0,0025 m-$FeSO_4$).

H_2SO_4-Konzentration: m	—	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$k \cdot 10^4$ (40°):	—	533—346	377	187	76	34,2	15

Literatur S. B 709.

2. Konstanter H_2SO_4-Gehalt (0,01 m-H_2SO_4).

$FeSO_4$-Konzentration: m =	0,005	0,0025	0,0010	0,0005
$k \cdot 10^4$ (40°) =	408	187	71	34

In sehr schwach sauren Lösungen zeigt k zeitlich stark abnehmende Werte. Spitalsky, Petin[202]) haben die Unabhängigkeit der k-Werte von der H_2O_2-Konzentration (0,16—0,8 molar) gezeigt.

Zerfallsversuche in Gegenwart von Neutralsalz sind von Bohnson, Robertson[188]) und von von Kiß und Lederer[225]), deren Zahlen in Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen, V. Aufl., II. Ergänzungsband (1931) S. 1378 mitgeteilt sind, mit grundsätzlich denselben Ergebnissen ausgeführt.

Der Temperaturkoeffizient von k zwischen 40° und 20° beträgt für 10° C $k_{t+10}/k_t = 3{,}25$ [168]).

Spitalsky, Petin[202]) zeigten besonders, daß diese Reaktion eine echte Katalyse ist, indem dieselbe Lösung mehrfach neues H_2O_2 mit gleicher Geschwindigkeit zersetzt.

Als *Katalysatorsalze* sind von den oben genannten Autoren verwendet worden: $FeCl_2$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_2$, wobei sich nur geringfügige Unterschiede in der Wirkung zeigten. Nach Teletow, Ssimonowa[288]) steigt die Wirksamkeit in der Reihe $SO_4'' < Cl' < NO_3'$ bei Ferrisalzen. Die praktische Gleichwertigkeit von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist natürlich dadurch bedingt, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 in saurer Lösung schnell und weitgehend zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert wird; nach Beendigung des H_2O_2-Zerfalls fanden Spitalsky, Petin[202]) mit MnO_4' ebenfalls nur $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, während von von Bertalan (ohne Angabe des Nachweisverfahrens) auch $Fe^{\cdot\cdot}$ gefunden wurde (vgl. Reaktionsmechanismus).

Fischer und Brieger[141]) haben den Einfluß einer großen Zahl anorganischer und organischer Stoffe auf die katalytische Wirkung des Eisens in saurer (0,01 n-) Lösung untersucht und dabei nur geringe Wirkungen gefunden.

Den durch Eisen katalysierten *H_2O_2-Zerfall in Gegenwart von Kohle* oder Graphit, also die Katalyse durch das adsorbierte Eisen haben Kuhn und Wassermann[239, 314]) untersucht; durch Kohlezusatz wird erhebliche Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit bewirkt; das gleiche gilt für Graphit. Bei diesem verläuft die Reaktion bei geringer H_2O_2-Konzentration (unter 0,5 n) nach erster Ordnung, bei hoher H_2O_2-Konzentration (0,8—11 n) nach nullter Ordnung. Daher ist anzunehmen, daß sich dann die Katalyse an der Grenzfläche Graphit/Lösung abspielt. In jedem Falle findet eine Reduktion von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ statt, die die Geschwindigkeitserhöhung des Zerfalls erklärt.

Katalysatorgemische. Die katalysierende Wirkung von Ferrisalzen mit verschiedenen Anionen ist nach Bohnson[178]) vielfach nicht additiv; einige Daten findet man in Landolt-Börnstein-Roth: Tabellen, (V. Aufl.) II. Ergänzungsband (1931) S. 1379.

Gemische von Ferri- und Kupfersalzen katalysieren den H_2O_2-Zerfall wesentlich stärker als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ allein (Bohnson, Robertson[189]), Goard, Rideal[200]), Robertson[209]), Spitalsky, Konowalowa[283])).

H_2O_2-Zerfall in angenähert neutraler Lösung

Als „angenähert neutral" sollen die Lösungen mit p_H zwischen ~ 3 und 9 bezeichnet werden; aus einem Teil dieser Lösungen, insbesondere den stärker alkalischen fällt während der H_2O_2-Zersetzung unlösliches (gelbes) $Fe(OH)_3$ oder entsprechendes basisches Salz aus.

Literatur S. B 709.

Die Untersuchung der Reaktionen zwischen Eisensalzen und H_2O_2 in angenähert neutralen Lösungen ist vielfach von anderen Gesichtspunkten aus durchgeführt worden als in sauren Lösungen. Bei diesen stand die Geschwindigkeit des H_2O_2-Zerfalls durch Eisenionen im Vordergrund; bei jenen handelte es sich außerdem um den Mechanismus der Eisenoxydation durch H_2O_2, deren genauere Kenntnis erwünscht war wegen der zahlreichen durch Eisen induzierbaren Oxydationsreaktionen des H_2O_2. Es ist anzunehmen, daß zwischen „katalatischer" und „peroxydatischer" Wirkung Zusammenhänge vorhanden sind.

Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2. Die Untersuchungen über die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 sind bereits früher ausführlich S. B 18 besprochen worden; ihr Ergebnis war, daß der mit dem Übergang $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ einhergehende Zerfall an H_2O_2 ziemlich wechselnd ist, und zwar abhängig von der Konzentration der reagierenden Stoffe, der Art ihrer Mischung, dem Säuregrad usw.; es wurden bei konzentrierten H_2O_2-Lösungen bis zu 24 Äquivalente H_2O_2 auf 1 oxydiertes Fe-Atom aktiviert, das heißt in diesem Falle zersetzt. Eine neuere Untersuchung von Goldschmidt, Pauncz[313]) führt über die Angaben von Manchot, Lehmann[242]) nicht hinaus; dagegen fanden Haber und Weiß[301]), als sie durch eigenartige Vorrichtungen für besonders schnelle und gründliche Durchmischung sorgten, auch bei sehr verdünnten Lösungen, in denen Fe^{II} nicht gefällt, Fe^{III} nicht gelöst wurde, viel höhere Aktivierungszahlen, nämlich:

1840 ccm 0,00123 mol. H_2O_2 + 50 ccm 0,0009 mol. $Fe^{\cdot\cdot}$ gaben A.Z. = 31,2 (Äqu.)
905 ccm 0,00106 mol. H_2O_2 + 75 ccm 0,0005 mol. $Fe^{\cdot\cdot}$ gaben A.Z. = 22,2 (Äqu.)
1900 ccm 0,00525 mol. H_2O_2 + 50 ccm 0,0024 mol. $Fe^{\cdot\cdot}$ gaben A.Z. = 60 (Äqu.)

Die hieraus zu ziehenden Folgerungen für den Reaktionsmechanismus werden unten besprochen.

Katalytischer H_2O_2-Zerfall

Während in saurer Lösung Fe^{II} und Fe^{III} ziemlich gleichartig wirken, unterscheiden sie sich in „neutraler" Lösung deutlich, und ebenso zeigen gewisse komplexe Eisenverbindungen ein besonderes Verhalten.

Katalyse durch einfache Ferrisalze

Die katalytische Wirkung eines Ferrisalzzusatzes ist in angenähert neutralen Lösungen nur gering; der Zerfall erfolgt wie in saurer Lösung nach der ersten Ordnung; die Werte der Zerfallskonstanten sind nach Bohnson[178]) in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Zerfallskonstante k (log^{10}, Min.) von H_2O_2 bei 25°. (m = Molarität des Eisensalzes)

$FeCl_3$		$Fe(NO_3)_3$		$Fe_2(SO_4)_3$	
$m \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$	$m \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$	$m \cdot 10^6$	$k \cdot 10^4$
297	25,7	187	4,7	960	59,6
595	51,6	935	115	1920	95,1
1487	211	1495	197	3846	122
2082	268	2430	298	6730	146
2974	363	3177	364	12110	166
4864	480	4672	472	38460	208

Literatur S. B 709.

Die Wirkung des Sulfates ist demnach gegenüber dem Chlorid und Nitrat viel geringer.

Simon, Reetz[292]) haben ähnliche Werte gefunden.

Katalyse durch einfache Ferrosalze und Eisenkomplexe

Die bei Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu neutralen H_2O_2-Lösungen eintretende induzierte H_2O_2-Zersetzung (s. oben) überlagert sich dem rein katalytischen Zerfall; es findet ein schnell verlaufender „Primärstoß" statt, bei dem — mindestens weitgehend — $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ übergeht; dem Reaktionsstoß schließt sich die viel langsamere Katalyse an (Goldschmidt, Pauncz[313]), Simon, Reetz[292]), Wieland, Franke[222, 236])).

Bereits von Bertalan[168]) sowie Spitalsky, Petin[202]) hatten beobachtet, daß bei Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu schwach sauren Lösungen von H_2O_2 (etwa 0,001 m-H_2SO_4), die Zerfallskonstanten (nach 1. Ordnung berechnet) zeitlich schnell abnehmen.

Simon, Reetz[292]) haben für $Fe(HCO_3)_2$ und $FeSO_4$ festgestellt, daß die maximale Wirksamkeit bei $p_H = 4—5$ liegt. Die zeitliche Änderung der „Reaktionskonstanten" (Reaktionsstoß) ergibt sich aus Tab. 5 (s. unten). Ganz anders verhalten sich $(Fe^{II}(CN)_5H_2O)'''$ und $(Fe^{III}(CN)_5H_2O)''$ (s. dieses Handbuch IV, 3, 2, B 598 und B 606); jenes ist gegen Änderungen von p_H von 2—9 nur wenig empfindlich, dieses zeigt erst oberhalb $p_H = 7$ merkliche Wirkung, da dann Reduktion zu $(Fe^{II}(CN)_5H_2O)'''$ eintritt. Die Änderung der Zerfallskonstanten im ersten Teil der Reaktion für verschiedenes p_H zeigt Tab. 5.

Tabelle 5

Zeitliche Änderung von $k \cdot 10^3$ (Min., $\log^{10}$) bei verschiedenem p_H und mit verschiedenen Katalysatoren

($t = 20^0$; 50 ccm 0,006 n-H_2O_2 + 2 ccm 0,01 n-Katalysator)

Zeit Min.	$FeSO_4$		$(Fe^{II}(CN)_5H_2O)'''$		$(Fe^{III}(CN)_5H_2O)''$	$FeCl_3$
	$p_H = 1{,}95$	$p_H = 7{,}2$	$p_H = 1{,}95$	$p_H = 7{,}2$	$p_H = 7{,}2$	$p_H = 7{,}2$
	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
1	23,5	121,1	7,6	17,4	1,3	1
10	—	15,8	2,5	5,2	2,8	etwas
30	2,6	21,7	1,0	4,2	1,9	steigend

Die zeitliche Änderung des H_2O_2-Zerfalls mit verschiedenen Katalysatoren (relativer Umsatz in Äquivalenten) läßt Fig. B 161 erkennen ($p_H = 4{,}95$). Es zeigt sich, daß nach dem ersten Reaktionsstoß die Fe^{II}-Salze nicht viel anders wirken als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, während der Komplex $(Fe^{II}(CN)_5H_2O)'''$ auf die Dauer sich als viel aktiver erweist. Daß die Komplexe des Eisens mit α,α'-Dipyridyl (Dip), nämlich $(Fe^{II}(Dip)_3)^{\cdot\cdot}$ (rot) und $(Fe^{III}(Dip)_3)^{\cdot\cdot\cdot}$ (blau) sowie entsprechende Verbindungen mit o-Phenanthrolin ebenfalls, wenn auch schwächer als $Fe^{\cdot\cdot}$ das H_2O_2 katalytisch zersetzen, haben Kuhn und Wassermann[315]) gezeigt. Während nun aber z. B. das $(Fe^{II}(Dip)_3) \cdot SO_4$, wie die Kurven IV, V, VI der Fig. B 162 zeigen, ganz

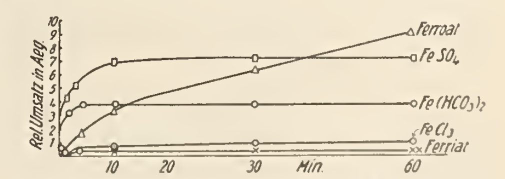


Fig. B 161. Zeitliche Änderung des H_2O_2-Zerfalls mit verschiedenen Katalysatoren[292]).

Literatur S. B 709.

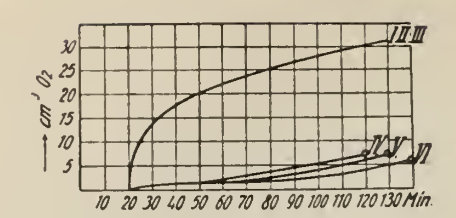


Fig. B 162. Katalytische Wirkung von Eisen-Dipyridyl-Komplexen[315]).

Erläuterung zu Fig. B 162.
(Reaktionsvol. 40 cm²; $p_H = 4{,}1$; 17°; $0{,}66\,n$-H_2O_2; $5 \cdot 10^{-4}$ m-Ferrosulfat oder Tri-Dipyridyl-Ferrosulfat; $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ m-Dipyridylsulfat)

	Ausgangslösung	Zusatz
I	Dipyridyl + H_2O_2	$FeSO_4$ oder $Fe(NH_4)(SO_4)_2$
II	$Fe(NH_4)(SO_4)_2$ + H_2O_2	Dipyridyl
III	$Fe(NH_4)(SO_4)_2$ + Dipyridyl	H_2O_2
IV	H_2O_2	$Fe(Dip)_3SO_4$
V	H_2O_2 + $Fe(NH_4) \cdot (SO_4)_2$	$Fe(Dip)_3SO_4$
VI	H_2O_2 + Dipyridyl	$Fe(Dip)_3SO_4$

normal katalysierend wirkt, tritt ein „Reaktionsstoß“ ein, wenn die Komplexbildung erst in Gegenwart von H_2O_2 erfolgt; es ergibt sich dann — unabhängig von der Reihenfolge des Mischens — stets die in Fig. B 162 dargestellte Kurve I, II, III. Die Erläuterung zur Fig. B 162 gibt die Art der Vermischung an.

Reaktionsmechanismus in saurer und neutraler Lösung

Die Grundlage zum Verständnis der beschriebenen Erscheinungen bildet die Frage nach dem Zustand des Eisens in H_2O_2-haltigen Lösungen.

Nach zahlreichen Erfahrungen wird $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 schnell und weitgehend in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ übergeführt. Spitalsky und Petin[202]) konnten nach Ablauf des durch Eisen katalysierten H_2O_2-Zerfalls durch MnO_4' $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht nachweisen, während Manchot und Wilhelms[70]) (mit $Fe^{III}(CN)_6'''$) und von Bertalan[168]) (ohne Angabe der Reaktion) noch $Fe^{\cdot\cdot}$ auffanden, der letzte sogar dann, wenn ursprünglich reines $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ angewandt war, so daß also eine Reduktion von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 stattgefunden haben mußte.

Aus analytischen Gründen (vgl. Anmerkung *) S. B 19) wurden diese Angaben zweifelhaft, bis Manchot mit Lehmann[242]) und Pflaum[312]) die Möglichkeit des Bestehens von $Fe^{\cdot\cdot}$ neben H_2O_2 in fast neutraler Lösung durch α,α'-Dipyridyl bestätigten. Kuhn und Wassermann[315]) haben dann durch quantitative Messungen von Absorptionsspektren außerdem noch zeigen können, daß $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 in Gegenwart von α,α'-Dipyridyl (oder o-Phenanthrolin) quantitativ in den $(Fe^{II}(Dip)_3)^{\cdot\cdot}$-Komplex übergeführt wird, wenn die H_2O_2-Konzentration nicht zu hoch ist und wenn $p_H > 3{,}3$.

Da der Komplex aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht entsteht, so ist damit die Möglichkeit einer Reduktion nach $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O_2 \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2\,H^{\cdot}$ nachgewiesen, wenigstens für neutrale und schwach saure Lösungen. Wäre diese Tatsache früher gesichert gewesen, so hätten manche Streitigkeiten über den Reaktionsmechanismus vermieden werden können.

Für *saure Lösungen*, in denen eine schnelle Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ stattfindet, ist gezeigt [168, 202]), daß zugesetzte Ferro- und Ferrisalze praktisch dieselbe katalytische Wirkung zeigen. Von Bertalan[168]) hat als Reaktionsmechanismus angenommen:

$$\left.\begin{array}{ll} 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O & (1) \\ 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2\,H^{\cdot} & (2) \end{array}\right\} \text{abwechselnd.}$$

Dieser Auffassung haben sich viele Forscher angeschlossen, und nach dem experimentellen Nachweis der Reaktion (2) würde man die Formulierung gelten

lassen können (vgl. dagegen Bohnson, Robertson[188])), wenn ihr nicht Gründe der Reaktionskinetik (Geschwindigkeitssteigerung proportional der Fe-Menge) widersprächen. Man könnte im Sinne der Haber-Willstätterschen Auffassung [295]) den Vorgang (2) folgendermaßen als Kettenreaktion ansetzen:

$$Fe^{\cdots} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + O_2H \text{ (Radikal)}$$
$$O_2H + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + OH \text{ (Radikal)}$$
$$OH + H_2O_2 = H_2O + O_2H \text{ usw.}$$

Aber man könnte auch Vorgang (1) nach Haber und Weiß[301]) in der unten (S. B 688) formulierten Form auffassen. Im ersten Falle wäre $Fe^{\cdots}$, im zweiten $Fe^{\cdot\cdot}$ der eigentliche Katalysator. Für die besondere Wirksamkeit des $Fe^{\cdot\cdot}$ als Katalysator würde die Feststellung von Kuhn und Wassermann[239, 314]) gelten können, daß der Zerfall von H_2O_2 durch $Fe^{\cdots}$ bei Zusatz der reduzierend wirkenden Kohle stark gesteigert wird, wenn nicht in diesem Falle Grenzflächenkatalyse aufträte, die Folgerungen für das homogene System ausschließt. Die oben angeführte Beobachtung von Simon und Reetz[292]), daß $(Fe^{II}(CN)_5H_2O)'''$ auf längere Zeit eine relativ starke Katalysenwirkung zeigt, läßt sich allerdings zugunsten der $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen deuten.

Der *Reaktionsmechanismus des H_2O_2-Zerfalls in annähernd neutraler Lösung* ist verwickelter als der in saurer Lösung, weil sich unter geeigneten Bedingungen dem durch die relativ langsame [242, 313]) Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdots}$ induzierten Zerfall des H_2O_2 (Reaktionsstoß) noch die Katalyse zu überlagern scheint, wobei allerdings noch fraglich bleibt, ob nicht beide Vorgänge im Grunde übereinstimmen. Die Vorstellung verschiedener Reaktionen ist vielleicht nur dadurch zustande gekommen, daß man ein und dieselbe Bruttoreaktion unter verschiedenen Gesichtspunkten und unter Anwendung verschiedener Bedingungen untersucht hat.

Die älteren Vorstellungen über den Mechanismus der induzierten H_2O_2-Zersetzung sind bereits S. B 18 und 19 ausführlich geschildert. Über die Annahme von Eisensäure H_2FeO_4 als Zwischenprodukt vgl. Hale[258]), Goard, Rideal[200]), Bohnson[178]), Bohnson, Robertson[188]), Robertson[209]); über andere Eisensäuren: $Fe(O_2H)$, $Fe(O_2H)_3$ siehe Duclaux[184]). Manchot hat neuerdings (mit Pflaum[312])) seine Ansicht so geändert, daß an die Stelle eines Primäroxydes Fe_2O_5, das nach [301]) auch $Fe\begin{matrix}\diagup OOH \\ \diagdown (OH)_2\end{matrix}$ formuliert werden kann, eine primäre Additionsverbindung (vgl. hierzu die Bildung eines solchen Produktes nach Pellini, Meneghini[121]) (S. B 425) sowie Mummery[145])) tritt:

$$Fe^{\cdot\cdot} + H_2O_2 = (Fe \cdot H_2O_2)^{\cdot\cdot}. \qquad (1)$$

Diese kann nach

$$(Fe \cdot H_2O_2)^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} = 2\,Fe^{\cdots} + 2\,H_2O \qquad (2)$$

reagieren, womit die Oxydation beendet ist, oder sie kann nach

$$(Fe \cdot H_2O_2)^{\cdot\cdot} + H_2O_2 = Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + O_2 \qquad (3)$$

H_2O_2-Zerfall bewirken. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, in welchem Maße (3) sich neben (2) vollzieht, das heißt, wie hoch die A.Z. ansteigt. Haber, Weiß[301]) haben — vor Erscheinen dieser Abhandlung von Manchot und Pflaum — die ältere Manchotsche Auffassung abgelehnt und an ihre Stelle für angenähert neutrale Lösungen die Annahme der folgenden Kettenraktion mit freien Radikalen (Haber[289]), Haber, Willstätter[295])) gesetzt:

Literatur S. B 709.

$$Fe^{\cdot\cdot} + H_2O_2 = Fe^{III}(OH) \text{ (unlöslich)} + OH \quad (A)$$
$$\left.\begin{array}{l} OH + H_2O_2 = H_2O + O_2H \\ O_2H + H_2O_2 = O_2 + H_2O + OH \end{array}\right\} \text{Kette} \quad (B),\ (C)$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + OH = Fe^{III}(OH) \text{ (unlöslich)} \quad (D)$$

Hiernach geht die durch A in Gang gesetzte Kette über B und C immer weiter, bis sie durch D abgebrochen wird. Aus den entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen läßt sich unter gewissen Annahmen ein Ausdruck für die A.Z. ableiten. Es ist bemerkenswert, daß diese Auffassung von der Reduktion des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 zu $Fe^{\cdot\cdot}$ absieht. Da das Versuchsmaterial zu der Auffassung von Haber, Weiß[301]) noch nicht veröffentlicht ist, so erübrigt sich ein Eingehen auf Einzelheiten.

Auch Goldschmidt, Pauncz[313]) sprechen sich für das Vorliegen einer Kettenreaktion aus, die aber nicht formuliert wird. Sowohl bei der neueren Manchotschen wie bei der Haber-Weißschen Auffassung ist eine stöchiometrische Beziehung zwischen den gekoppelten Reaktionen ($Fe^{\cdot\cdot}$-Oxydation, H_2O_2-Zerfall) nicht vorhanden, vielmehr ist für den Umfang der „induzierten" Reaktion die durch Versuchsbedingungen regelbare mittlere Dauer der Kette maßgebend, das heißt die Zeit, nach der die einmal eingeleitete Kettenreaktion durch die kettenbrechende Reaktion D abgebrochen wird.

Einfluß des Lichtes

Die für den katalysierten H_2O_2-Zerfall mehrfach vermutete [44, 62]) Beschleunigung durch Licht ist für einfache Eisensalze nicht ausdrücklich erwiesen; dagegen fand Kistiakowsky[66]), daß $Fe(CN)_6''''$ wie $Fe(CN)_6'''$ und noch ausgesprochener ihr Gemisch bei Belichtung starke Katalyse zeigen, während sie im Dunkeln fast wirkungslos sind. Für eine 0,1 m-H_2O_2-Lösung, die 0,014 n für $Fe(CN)_6''''$ und 0,002 n für $Fe(CN)_6'''$ war, stieg die monomolekulare Konstante ($t = 25^0$, Zeit in Min., $\log^{10}$) von $k \cdot 10^5 = \sim 50$ im Bogenlampenlicht sofort auf 347 und weiter nach 170′ auf 540.

Winther[170]), der diesen Befund bestätigte, gibt weiter an, daß im ultravioletten Licht ein Grenzwert der Geschwindigkeit erreicht wird.

Wird eine nur kurze Zeit bestrahlte Lösung der Eisencyanide zu H_2O_2 im Dunkeln zugesetzt, so erfolgt der Zerfall mit angenähert derselben Geschwindigkeit wie im Licht; dies deuten Kistiakowsky[66]) und Winther[170]) durch Bildung eines beständigen Katalysators, dessen Natur ihnen aber rätselhaft war. Man weiß heute, daß $Fe(CN)_6''''$ und $Fe(CN)_6'''$ durch Licht in gewissem Umfang zu $(Fe(CN)_5H_2O)'''$ und $(Fe(CN)_5H_2O)''$ hydrolysiert werden (vgl. dieses Handbuch IV, 3, 2, B 587), und Simon, Reetz[292]) haben die beiden Pentacyanide als wirksame Katalysatoren des H_2O_2-Zerfalls erkannt (S. B 685), womit die Natur des Katalysators festgestellt ist. Vgl. hierzu Skrikantan, Rao[322a]).

Kuhn und Wassermann[315]) haben auch für $(Fe^{II}(Dip)_3)^{\cdot\cdot}$ (s. S. B 685) eine Beschleunigung der Katalyse durch Licht gefunden; es handelt sich auch hier wahrscheinlich um einen neuen Katalysator.

H_2O_2-Zerfall in alkalischer Lösung

Die katalytische Wirkung des Eisens in alkalischer Lösung wurde festgestellt von Tammann[38]) und Bredig, Müller von Berneck[62]).

Wenn stöchiometrisch neutrale $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösungen auf neutrale H_2O_2-Lösung einwirken, tritt allmählich Bildung eines Niederschlages ein; dasselbe (oder

Kolloidbildung, s. S. B 790) findet statt, wenn stöchiometrisch neutrale $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-H_2O_2-Lösungen mit Alkalihydroxyd versetzt werden, da $Fe(OH)_3$ in Wasser oder mäßig konzentrierten Alkalihydroxydlösungen nur wenig löslich ist (vgl. dieses Handbuch IV, 3, 2, B 247). Die katalytische Wirkung der alkalihaltigen inhomogenen Lösungen haben Fischer und Brieger[140, 141]) untersucht; ihre Zahlen sind nicht ausgewertet.

Bei Zusatz von 0—3 Äqu.NaOH zu 1 $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (als Sulfat) in H_2O_2-Lösung (0,2—0,5 n) erhielten Spitalsky, Petin[202]) gelbe Niederschläge unter starker H_2O_2-Zersetzung; die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit katalysiert mäßig, der Niederschlag allein überhaupt nicht; er hemmt (nach Auswaschen) sogar die Wirkung der Mutterlauge (Adsorption). Werden zu einer Fe^{III}-H_2O_2-Lösung mehr als 3 Äqu. NaOH zugesetzt, so findet starker H_2O_2-Zerfall statt, wobei sich ein braunroter Niederschlag bildet; die klare Flüssigkeit katalysiert nicht mehr. Der Niederschlag zersetzt (auch nach Auswaschen) alkalische H_2O_2-Lösung stark, verliert dies Vermögen aber allmählich; er löst sich weder in NaOH- noch in neutraler H_2O_2-Lösung, wohl aber sehr leicht in alkalischer H_2O_2-Lösung (2—4 n-NaOH $+ >$ 0,02 n-H_2O_2) mit strohgelber Farbe. Mit dieser Löslichkeit hängt offenbar die erwähnte katalytische Wirkung zusammen. Die klare strohgelbe Lösung zersetzt sich schnell unter O_2-Entwicklung, läßt aber erst einen rotbraunen Niederschlag fallen, wenn nur noch wenig H_2O_2 vorhanden ist (Spitalsky, Petin[202])). Ähnliche Ergebnisse mit $FeCl_3$ bei Spitalsky, Petin, Burowa[246]). Simon und Reetz[292]) haben festgestellt, daß die katalytische Wirkung von $(Fe^{II}(CN)_5H_2O)'''$ mit zunehmenden p_H (bis 10) ansteigt.

Katalyse durch Kolloidlösungen; Homogene und heterogene Katalyse

Kolloide Fe_2O_3-Lösungen (s. S. B 787) vermögen H_2O_2 katalytisch zu zersetzen, aber ihre Wirkung ist nach Bredig[62]) nur schwach. Duclaux[190]) sowie Teletow, Alexejewa[293]) fanden mit Kolloidlösungen eine Reaktion erster Ordnung; der erste gibt an, daß eine Kolloidmizelle $(nFe_2O_3 \cdot Fe^{\cdot\cdot\cdot})Cl_3$ in ihrer Wirkung nur dem geladenen Eisenanteil entspricht, während die Hauptmasse (nFe_2O_3) unwirksam bleibt.

Im Gegensatz hierzu ist vielfach die Meinung vertreten worden, daß in Kolloidlösungen, aber auch schon in teilweise hydrolysierten Ferrisalzlösungen der H_2O_2-Zerfall nur an der Grenzfläche der Kolloidteilchen stattfindet (mikroheterogene Katalyse). Tatsächlich bewirkt Alterung (Zunahme der Teilchengröße, Verkleinerung der Oberfläche) eine Abnahme der katalytischen Wirkung (Spring[44]), Spitalsky, Petin, Burowa[245, 247]), Teletow, Ssimonowa[288]), Teletow, Alexejewa[293])). Man darf wohl annehmen, daß homogene Katalyse durch Fe-Ionen und Grenzflächenkatalyse in mikro- oder makroheterogenen Systemen gleichzeitig stattfinden (vgl. die Versuche von Kuhn, Wassermann[314]) mit Graphit in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-H_2O_2-Lösungen, sowie dieses Handbuch II, 1, 92).

Katalyse in organischen Lösungsmitteln

$FeCl_3$ wirkt auf H_2O_2 in Chinolin oder i-Butylalkohol ebenso zersetzend wie in wässeriger Lösung (Walton, Jones[161])).

Wasserstoff-per-oxyd als Aktor

Oxydation von J'

Während H_2O_2 aus neutraler J'-Lösung Jod nicht (oder nur langsam und spurenweise) freimacht, erfolgt nach Schönbein[8, 10, 12, 13]) sofort Jod-

Literatur S. B 709.

abscheidung, wenn wenig $Fe^{\cdot\cdot}$ zugesetzt wird. Diese (Schönbein-)Reaktion dient zum Nachweis geringer Mengen H_2O_2; sie wurde von Meißner[14]), Weltzien[21]) und später noch vielfach bestätigt, wobei aber mancherlei Widersprüche zutage traten.

Das Verständnis der Vorgänge zwischen H_2O_2, $HJ(J_2)$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) wird erleichtert, wenn man zunächst die Reaktionen zwischen je 2 der genannten Reaktionsteilnehmer betrachtet. Der Einfluß von $Fe^{\cdot\cdot}(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ auf den H_2O_2-Zerfall ist S. B 681ff. behandelt; über Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit im System $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2$ findet man nähere Angaben auf S. B 148; die sehr verwickelten Umwandlungen zwischen H_2O_2 und $J'(J_2)$ sind früher in diesem Handbuch IV, 2, 533 und 542 besprochen. Da noch keines dieser „binären" Systeme hinreichend aufgeklärt ist, so kann natürlich von einer allseitigen Erfassung des „ternären" Systems gar nicht die Rede sein. Die vorhandenen Versuche behandeln nur Teilgebiete und zwar 1. den Einfluß von Eisensalzen auf die Jodabscheidung aus H_2O_2-HJ-Gemischen in saurer Lösung, 2. die bei der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch H_2O_2 in neutraler Lösung „induzierte" Jodabscheidung. Diese in der Literatur übliche Formulierung entspricht einem bestimmten, durch die Wahl der Versuchsbedingungen und der Untersuchungsverfahren gegebenen Standpunkte, der keinesfalls der alleinberechtigte ist. Zu beachten ist, daß alle hier geschilderten Versuche sich nur mit der Jodausscheidung beschäftigen, während der H_2O_2-Zerfall entweder durch die Bedingungen ausgeschlossen, vielleicht auch z. T. nicht beachtet worden ist.

Einfluß von Eisensalzen auf die Jodabscheidung aus sauren H_2O_2-HJ-Lösungen.

Nach Kuhn und Brann[217]) erfolgt aus Lösungen, die an H_2O_2 0,017 n, an KJ 0,021 n sind, in Gegenwart von Phosphatpuffer bei 0° die Jodabscheidung nach $H_2O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\,J' = J_2 + 2\,H_2O$ von $p_H = 7$ bis $p_H = 3$ mit ziemlich konstanter Geschwindigkeit, nimmt bei größerer $H^{\cdot}$-Konzentration aber stark zu. Dies zeigen auch die folgenden Zahlen von Brode[71]), die die relative Geschwindigkeit (Kehrwert der Zeit ϑ für einen bestimmten Jodumsatz) für 25° angeben (H_2O_2 und KJ waren 0,0097 n):

HCl : n =	0,0097	0,0194	0,0292	0,0388	0,0486
$10^4/\vartheta$ =	144	172	196	227	260

Ähnlich verhält sich H_2SO_4. Die katalytische Wirkung von $FeSO_4$ erkennt man aus den folgenden Zahlen, die an denselben H_2O_2-KJ-Lösungen mit 0,0097 n-H_2SO_4 gewonnen sind:

Mol. Fe. 10^5 =	0	4,86	9,72	14,57	19,44	38,88	58,32	77,76	97,2
$10^4/\vartheta$ (25°) =	143	161	180	200	222	311	400	512	606

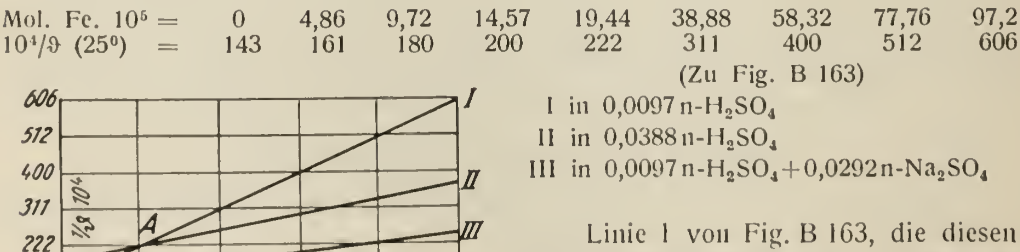


Fig. B 163. Einfluß der Eisenkonzentration auf die Geschwindigkeit der J-Abscheidung.

(Zu Fig. B 163)
I in 0,0097 n-H_2SO_4
II in 0,0388 n-H_2SO_4
III in 0,0097 n-H_2SO_4+0,0292 n-Na_2SO_4

Linie I von Fig. B 163, die diesen Zahlen entspricht, zeigt, daß die katalytische Wirkung linear von der Fe-Konzentration abhängt; dies gilt auch für eine stärker saure (Kurve II) und eine Na_2SO_4-haltige Lösung (III), die aber schwächeren Anstieg haben. Stei-

Literatur S. B 709.

gerung der H˙-Konzentration vergrößert also bei kleinen und vermindert bei größeren Fe-Gehalten (rechts von A) die Geschwindigkeit der Reaktion.

Ferrisalze verhalten sich genau wie Ferrosalze. Diese Angaben Brodes sind im wesentlichen von Pamfilow, Petin[183]) bestätigt worden. Vgl. auch die Zahlen von Manchot, Pflaum[312]).

Essigsäure wirkt nur kurze Zeit beschleunigend. Die Wirkung erlischt wegen Bildung von basischem Fe˙˙˙-Acetat. Ähnlich verhält sich Oxalsäure, bei der Komplexbildung stört [71]). Ein anfänglicher Jodzusatz vermindert die katalytische Wirkung des Fe˙˙ stark [71]). In Gegenwart von Phosphatpuffer (0^0) beschleunigt Fe˙˙ die Jodausscheidung aus H_2O_2-KJ-Gemischen nicht erheblich [217]).

Die sehr beträchtliche katalytische Wirkung von Hämin und verwandten Verbindungen auf die Jodausscheidung aus H_2O_2-KJ-Lösungen in Gegenwart von Phosphat- und Acetatpuffern hat nach Kuhn, Brann[217]) meist ein Maximum zwischen $p_H = 5$ und 7. Die Wirkung von Mischkatalysatoren ist zuerst von M. Traube[27]) beschrieben worden, welcher fand, daß saure H_2O_2-HJ-Lösungen, bei denen die Schönbein-Reaktion versagt (s. unten), schnell Jod ausscheiden, wenn sie zuerst mit wenig Cu˙˙, dann mit wenig Fe˙˙ versetzt werden. Brode[71]) hat Traubes Angaben bestätigt und quantitativ verfolgt. Kupfer allein wirkt nur sehr schwach; mit Gemischen von Cu˙˙ und Fe˙˙ werden aber katalytische Wirkungen erzielt, die weit über die Summe der Einzelwirkungen hinausgehen. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten von MoO_4''-Fe˙˙-Gemischen additiv, während die Wirkung von WO_4'' durch Fe˙˙ vermindert wird.

Induzierte Jodabscheidung bei Oxydation von Fe˙˙ durch H_2O_2.

Die wichtigsten Untersuchungen über die Abscheidung von Jod während der Oxydation von Fe˙˙ durch H_2O_2 (in neutraler Lösung bei Gegenwart von J') sind bereits auf S. B 18 besprochen worden; das Ergebnis war, daß aus verdünnten Lösungen für je 1 Atom oxydiertes Fe je 2 Atome Jod freigemacht werden, das heißt A.Z. = 2. Hale[258]) fand dagegen A.Z. = 3, was mit Manchots Annahme eines Primäroxydes Fe_2O_5 nicht stimmt. Neuere Versuche von Manchot, Pflaum[312]) bestätigen den älteren Befund, wenn man auf 1 Fe˙˙ 2,5—20 Mole H_2O_2 und 7,5—120 Mole KJ auf 10^4 l Wasser benutzte und wenige Minuten nach Vermischen titrierte. Hierbei war eine Acidität von $p_H = 5{,}7$ bis 7 zulässig, während bei größeren und kleineren p_H-Werten wesentlich weniger J (nach 8') auftrat*).

Manchot und Pflaum haben trotzdem jetzt die Annahme des Primäroxydes Fe_2O_5 aufgegeben. Sie nehmen nunmehr — ähnlich wie im System H_2O_2-Fe˙˙ — die primäre Bildung von $(Fe \cdot H_2O_2)^{\cdot\cdot}$ an, das nach $(Fe \cdot H_2O_2)^{\cdot\cdot} + 2\,J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' + J_2$ und $Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Fe(OH)_2$ reagiert. $Fe(OH)_2$ aber wird von H_2O_2 sehr schnell und nachweislich ohne Nebenwirkung zu $Fe(OH)_3$ oxydiert. Hiernach wäre die A.Z. = 2 lediglich durch „Selbststeuerung" bedingt, das heißt, sie tritt nur bei quantitativer Bildung des $Fe(OH)_2$ in sehr verdünnten Lösungen mit engem p_H-Bereich auf. Grundsätzlich kann also — entgegen Manchot, Pflaum — von einer stöchiometrisch gekoppelten Reaktionsfolge

---

*) Für die Schönbein-Reaktion ist neutrale Lösung und sehr wenig Fe˙˙ Vorschrift, weil sowohl Säure- wie reichlicher Eisenzusatz die Empfindlichkeit vermindern (Meissner[14]), Weltzien[21]), Pamfilow, Petin[183])); dies scheint den sonstigen Angaben zu widersprechen (s. oben bei Katalyse), und ist vielleicht durch die kurze Beobachtungsdauer und die besonderen Konzentrationsverhältnisse bei der qualitativen Reaktion (sehr wenig H_2O_2, viel KJ) zu erklären.

Literatur S. B 709.

keine Rede sein. In der Tat verläuft die Jodausscheidung in konzentrierteren Lösungen „unübersichtlich", d. h. nicht dieser Theorie entsprechend, und in salzsauren Lösungen konnten Manchot und Pflaum bereits nach 10′ eine über A.Z. = 2 hinausgehende sich ständig vermehrende Jodabscheidung sowohl für $Fe^{\cdot\cdot}$ wie für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beobachten, d. h. katalytische Beschleunigung (vgl. auch Wieland, Franke[222])).

Ob die als Katalyse bezeichnete Jodabscheidung in saurer Lösung ($H_2O_2 + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,H_2O + J_2$) und die „induzierte" Jodabscheidung in neutraler Lösung ($2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O_2 + 2\,J' = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J_2 + 4\,OH'$) wesensgleich sind oder nicht, ist vorab gar nicht zu entscheiden. Aus der höchst verwickelten Kinetik der H_2O_2-$J'(J_2)$-Reaktionen (vgl. dieses Handbuch IV, 2, 533, 542 sowie Abel[172, 250]) und Liebhafsky und andere[297])) geht hervor, daß jedenfalls die oben geschriebenen Bruttoreaktionen dem Reaktionsmechanismus nicht entsprechen, vielmehr spielen sich die Umsetzungen in mehreren einfachen Zwischenstufen ab. Es wäre daher auch müßig, hier etwa „Reaktionsketten" wie beim H_2O_2-Zerfall aufstellen zu wollen.

Oxydation von Phosphit

H_3PO_3 (0,25 mol.) wird bei 0° von H_2O_2 nicht mit merklicher Geschwindigkeit oxydiert, auch nicht in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Bei Oxydation von Phosphit durch H_2O_2 zu Phosphat in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ findet nach Wieland und Franke[265])ein „Primärstoß" (s. S. B 685) statt, wobei A.ZZ. = 20—24 erreicht werden. Von der H_2O_2-Konzentration ist die Stärke des Primärstoßes nur wenig abhängig, so zwar, daß bei den höchsten Konzentrationen A.Z. etwas abnimmt. Nach Beendigung des Primärstoßes ist alles $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verwandelt, welches die Reaktion zwischen HPO_3'' und H_2O_2 nicht beeinflußt.

Ein Zusatz von Dioxymaleïnsäure, die bei der Reaktion von HPO_3'' mit O_2 unwirksam ist (vgl. S. B 679), bleibt hier auch ohne Einfluß.

Oxydation von Hypophosphit

0,2 m-H_3PO_2-Lösungen werden von H_2O_2 bei 0° nicht merklich oxydiert (in 10 Minuten), auch nicht in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Bei Oxydation von Hypophosphit durch H_2O_2 in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ erfolgt nach Wieland und Franke[265]) ein starker „Primärstoß" (vgl. S. B 685), wobei A.ZZ. bis 60 erreicht werden, jedoch keine Katalyse stattfindet.

Die A.ZZ. sind von der $Fe^{\cdot\cdot}$- und H_2PO_2'-Konzentration abhängig. Bei geringer $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration (~ 0,001 m-$FeSO_4$) (0,2 m-NaH_2PO_2, 0,004 n-H_2SO_4, 0,2 m-H_2O_2) ist die A.Z. dem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ proportional; bei etwa 0,004 m-$FeSO_4$ ist die Abhängigkeit geringer.

In 0,1 m- bis 0,4 m-NaH_2PO_2-Lösungen steigen die A.ZZ. zuerst gleichfalls proportional der NaH_2PO_2-Konzentration, später langsamer.

Die H_2O_2-Konzentration hat bis zu 0,4 m auf die A.Z. keinen Einfluß, bei 0,6 m-H_2O_2 zeigt sich geringe Abnahme. Die größte Wirkung des Fe-Salzes findet sich bei $p_H = 4$; sowohl in neutralen wie in stärker sauren Lösungen ist die Wirkung geringer. Durch $Cu^{\cdot\cdot}$ wird die induzierte Reaktion gehemmt, um so mehr, je größer p_H. Durch kleine Mengen Dioxymaleïn- oder Thioglykolsäure wird die A.Z. vergrößert oder sogar eine katalytisch fortlaufende Reaktion hervorgerufen; ähnlich, aber weniger stark wirken Dioxyweinsäure, Acetondicarbonsäure, Oxalessigsäure (Wieland, Franke[265])).

Literatur S. B 709.

Oxydation von Polythionaten

Während H_2O_2 in essigsaurer Lösung auf Tri-, Tetra- und Pentathionat ohne Wirkung ist, werden diese Polythionate nach Feigl[291]) bei Anwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen zu Sulfat oxydiert.

Oxydation von Arsenit

Bei Einwirkung von H_2O_2 auf schwach saure Arsenitlösung (0°) in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ erfolgt nach Wieland und Franke[265]) ein „Primärstoß" (s. S. B 685) von $\sim$0,5 Minuten Dauer, bei dem A.ZZ. von $\sim$26 erreicht werden; nach dem Primärstoß geht die Oxydation in gewöhnlicher Weise weiter; es ist dann zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ein Unterschied nicht mehr feststellbar.

Oxydation von Schwefelwasserstoff

In verdünnter wässeriger Lösung verläuft die Reaktion zwischen H_2O_2 und H_2S nur langsam; Katalysatoren vermögen die Geschwindigkeit sehr zu steigern, so daß z. B. im gewöhnlichen destillierten Wasser der Umsatz etwa 5—6 mal so schnell erfolgt, wie in sorgfältig gereinigtem (ausgefrorenem) Wasser.

Eisensalze sind nach Wassermann[316]) wirksame Katalysatoren; auch das im Hämin gebundene Eisen beschleunigt, wenn auch viel weniger als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Bei Oxydation von H_2S durch H_2O_2 mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Zusatz verschwinden für 1 Mol H_2S 1,5—2 Mole H_2O_2 und es entstehen 0,6—0,8 Atome S und 0,2—0,4 Mole H_2SO_4.

Die kinetische Untersuchung dieser Reaktion durch Wassermann[316]) erfolgte durch Schütteln der eisenhaltigen H_2O_2-Lösung mit H_2S-Gas; der Fortschritt der Reaktion ist abhängig von der Gefäßform und vom Schüttelrhythmus.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist in stark saurem Gebiet gering, steigt bis $p_H = 2$ und bleibt dann bis $p_H = 4{,}1$ konstant. Je höher die Anfangskonzentration des gelösten H_2S ist, um so geschwinder schreitet die Reaktion fort. Eine Änderung der H_2O_2-Konzentration übt nur geringen Einfluß aus. Steigerung der Katalysatorenmenge erhöht die Geschwindigkeit, doch sind geringe $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Mengen relativ viel wirksamer als größere, z. B. nimmt die Geschwindigkeit nur um das 3—4-fache zu, wenn die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ auf $4 \cdot 10^{-4}$ gesteigert wird.

Mit zunehmender Temperatur steigt die Menge des in der Zeiteinheit oxydierten H_2S, doch fällt der Temperaturkoeffizient mit der Temperatur. Unter den relativ günstigsten Bedingungen bringt nach Wassermann[316]) ein Atom Eisen/sec. (peroxydatisch) mindestens 7 Mole H_2O_2 mit H_2S in Reaktion, während unter denselben Bedingungen 1 Fe/sec. nur $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mole H_2O_2 katalytisch zersetzt.

Die Geschwindigkeit der Oxydation von H_2S durch H_2O_2 in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird (bei $p_H = 4$) von CO, HCN, S, Brenztraubensäure, Fruktose, Benzylalkohol nicht beeinflußt, von α,α'-Dipyridyl, o-Phenanthrolin, Chinon, Hydrochinon und Pyrogallol erheblich gehemmt.

Die bei anderen Reaktionen festgestellte antioxydatische Wirkung des Hydrochinons (Moureu, Dufraisse[185]), Wagner, Brier[294])), Chinons (Wieland, Franke[236])) und Pyrogallols (Moureu, Dufraisse[185]), Wagner, Brier[294])) beruht nach Bäckström und Mitarbeitern[233, 272, 264, 296]) darauf, daß durch Hydrochinon und Pyrogallol Reaktionsketten abgebrochen werden

Literatur S. B 709.

(auch Kia Khwe Jen, Alyea[317]); Wassermann[316]) vermutet daher, daß auch die antiperoxydatische Wirkung der genannten Stoffe mit einem Abbruch von Reaktionsketten zusammenhängt, und daß die Dehydrierung des H_2S durch H_2O_2 und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ebenfalls eine Kettenreaktion sei.

$KMnO_4$ als Aktor

Oxydation von HCl

$KMnO_4$ ist auf HCl in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur ohne Einwirkung; in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ findet aber eine Oxydation zu Cl_2 oder ClO' statt, wie Löwenthal, Lenssen[11]) zuerst bei maßanalytischer Bestimmung von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit MnO_4' fanden. Die Reaktion ist vielfach — z. T. aus analytischen Gründen, z. T. wegen des Reaktionsmechanismus — untersucht und unter diesem Gesichtspunkt bereits S. B 14 besprochen worden. Außer den dort angeführten Abhandlungen seien zur Ergänzung noch die folgenden vorwiegend analytischen genannt: Keßler[17]), Thomas[25]), Krutwig, Cocheteux[26]), Hood[28]), Luke[35]), Hauffe[51]), Cady, Ruediger[50]), Gooch, Peters[64]), Baxter, Frevert[100]), Harrison, Perkin[112]), Friend[122]), Neidle, Crombie[160]), Kolthoff, Smit[201]).

Oxydation von Sulfit

Milbauer[120]) hat durch qualitative Versuche festgestellt, daß die sonst unvollständige Titration von Sulfiten mit Permanganat bei Gegenwart von Spuren von Eisensalzen — jedoch auch von anderen Schwermetallsalzen, wie Sulfaten des Mn, Hg — vollkommener wird und dann sogar bei niedriger Konzentration ausführbar ist.

Oxydation von Arsenit

Die Oxydation des Natriumarsenits in bicarbonatischer Lösung (Luftausschluß) durch MnO_4' wird durch die Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz (Zusatz von $Na_4P_2O_7$) und MnO_4' induziert, wobei man im Grenzfall A.Z. = 3 erhält. Aus diesem Grunde nimmt Hale[258]) als intermediäres Produkt ein Eisenperoxyd FeO_3 an und lehnt die Annahme einer Anlagerungsverbindung ab.

S_2O_8'' als Aktor

Oxydation von J'

Die *Geschwindigkeit* der sehr häufig untersuchten Reaktion zwischen J' und S_2O_8'' (vgl. dieses Handbuch IV, 2, 547) wird in schwach saurer Lösung durch $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot\cdot}$ erheblich gesteigert (Price[56]), Federlin[83]), von Kiß, von Zombory[228])), wobei es sich um echte Katalyse handelt, während geringfügige Geschwindigkeitserhöhungen durch $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ im Sinne der Brönstedschen Theorie als positive Neutralsalzwirkungen zu betrachten sind[228]). Ebenso wie $Fe^{\cdot\cdot}$ verhält sich auch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (vgl. dagegen Manchot, Wilhelms[79])), während Fluorionen (infolge Komplexbildung mit Fe^{III}) die Wirkung herabsetzen. (Möglicherweise wird $Fe^{\cdot\cdot}$ stets primär durch S_2O_8'' zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert).

Die Beschleunigung der Reaktion ($1/t_1 - 1/t_0$; t_0 und t_1 = Zeiten zur Erreichung eines bestimmten Umsatzes ohne und mit Katalysator) ist nach Price[56]) linear von der Eisenionenkonzentration abhängig.

Literatur S. B 709.

Während Kupfer allein sich ähnlich wie Eisen verhält, ist die Beschleunigung durch ein $Cu^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$-Gemisch weit größer als die additiv berechnete [56, 79]).

Mechanismus und Ordnung. Die Reaktion $S_2O_8'' + 2\,J' = 2\,SO_4'' + J_2$ folgt nach Price[56]) der 2. Ordnung. Für die katalytisch beschleunigte Reaktion nehmen von Kiß, von Zombory[228]) an, daß neben der Reaktion

$$S_2O_8'' + 2\,J' = 2\,SO_4'' + J_2, \quad (1)$$

die in den Stufen $S_2O_8'' + J' = (S_2O_8 \cdot J)'''$ (meßbar) und $(S_2O_8 \cdot J)''' + J' = 2\,SO_4'' + J_2$ (sehr rasch) abläuft, noch die zusammengehörigen Reaktionen

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2 \quad (2)$$

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_2O_8'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' \quad (3)$$

vor sich gehen; die Annahme des Verlaufs von (1) in Stufen ist notwendig wegen der gefundenen 2. Reaktionsordnung. Geschwindigkeitsbestimmend sollen (1) und (3) sein.

Gegen diese Auffassung und ihre Begründung hat Saal[244]) im Anschluß an Messungen der Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + S_2O_8''$ und von Berechnungen erhebliche Bedenken geltend gemacht, die aber von von Kiß[267]) nicht anerkannt wurden; er änderte seine ältere Ansicht nur insofern, als nunmehr — neben (1) — nicht (3) sondern (2) als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet wird. In Abhandlungen von Jette, King[268]) und Oostveen[269]), in denen die nicht katalysierte Oxydation von J' durch S_2O_8'' nochmals genau verfolgt ist, werden die Rechnungen von von Kiß, von Zombory[228]), die deren erwähnte Auffassung begründen, als stark fehlerhaft bezeichnet; insbesondere wird darauf hingewiesen, daß diese Autoren die für die Geschwindigkeit bedeutungsvolle Reaktion zwischen S_2O_8'' und J_3' ohne ausreichende Berechtigung völlig außer Acht gelassen haben.

Oxydation von Br'

Bei Einwirkung von S_2O_8'' auf Br'-Lösungen wird selbst bei höherer Temperatur Br_2 nur langsam entwickelt; $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ wirken beschleunigend, $Cu^{\cdot\cdot}$ aber weniger stark als $Fe^{\cdot\cdot}$ (Price[56])).

Oxydation von Thiosulfat, As_2O_3 und Sulfit

Zu den induzierten Reaktionen mit S_2O_8'' als Aktor und $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzen als Induktor gehört auch die Oxydation des Thiosulfats und der arsenigen Säure. Von Luther und Schilow[87]) wird in beiden Fällen als Zwischenprodukt ein Eisenperoxyd angenommen.

Nach Price[56]) wird die Oxydation von SO_3'' durch S_2O_8'' nicht oder kaum merklich beschleunigt. Schilow und Baligin[148]) konnten ohne Katalysator keine merkliche Reaktion feststellen; dagegen fanden sie bei Anwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot\cdot}$ eine Induktionswirkung, der sich eine katalytische Reaktion anschloß. Ein Gemisch von $Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$ zeigte in neutraler Lösung gesteigerte katalytische Wirksamkeit.

Halogensäuren als Aktoren

Oxydation von J' durch ClO_3'

Die Oxydation von J'-Ionen zu J_2 durch ClO_3' in saurer Lösung (Reaktionskinetik s. dieses Handbuch IV, 2, 546) wird nach Schönbein[5]) durch $Fe^{\cdot\cdot}$ stark beschleunigt, was Bray[94]) auch bei quantitativen Geschwindigkeitsmessungen bestätigte; er fand z. B. bei Zugabe von 1 $FeSO_4$ auf 40 $KClO_3$ eine Steigerung

Literatur S. B 709.

der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 13fache. Pissarshewski, Awerkiew[158]) gaben an, daß $Fe^{\cdots}$ gleichfalls beschleunigend wirkt und Green[113]) stellte überdies fest, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdots}$ in bezug auf diese Katalyse gleichwertig sind und proportional ihrer Konzentration wirken.

Zum Reaktionsmechanismus nehmen Pissarshewski, Awerkiew[158]) an, daß zuerst $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ durch J' reduziert, dann $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdots}$ durch ClO_3' oxydiert werde.

Die durch Eisen beschleunigte Reduktion von ClO_3' durch J' findet Anwendung bei der analytischen Bestimmung von Chlorat (vgl. Bray[94]) und Hakomori[234])).

Die Oxydationsgeschwindigkeit von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch ClO_3' hat Green[113]) gemessen.

Oxydation von J' durch BrO_3'

Ähnlich wie $HClO_3$ verhält sich auch $HBrO_3$ gegen HJ. Die Kinetik dieser vielfach untersuchten Reaktion ist in diesem Handbuch IV, 2, 313 besprochen; dort findet man auch allgemeine Angaben über Katalysatoren. Der beschleunigende Einfluß des Eisens auf die Oxydation von J' durch BrO_3' ist von Ostwald[36]) aufgezeigt, später von Meyerhoffer[37]), Schilow[55]), Green[113]) bestätigt worden. Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit fand Ostwald, daß die katalytische Wirksamkeit der Fe^{II}-Salze etwas von ihrem Anion beeinflußt wird; wird eine bestimmte Jodmenge ohne Katalysator in der Zeit 1 ausgeschieden, so erscheint unter sonst gleichen Verhältnissen und bei äquivalenten Katalysatormengen die Zeit bei $FeCl_2$ auf 1/13,5, bei $FeSO_4$ auf 1/12, bei $FeBr_2$ auf 1/9,3 und bei FeJ_2 auf 1/6,5 abgekürzt; $Fe^{\cdots}$ (nicht aber $(Fe(CN)_6)'''$) wirkt noch etwas stärker als $Fe^{\cdot\cdot}$; ähnliches fanden auch Green[113]) und Meyerhoffer[37]); dieser hat darauf hingewiesen, daß die Reaktion $Fe^{\cdots} + J' \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + J$ selbst erhebliche Jodmengen liefert. Der Mechanismus der Katalyse dürfte daher in der Reduktion von $Fe^{\cdots}$ durch J' und der Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch BrO_3' bestehen. Es ist aber zu beachten, daß bei Ostwalds und Meyerhoffers Versuchen die Mengen HJ und $Fe^{\cdot\cdot}$ (oder $Fe^{\cdots}$) von gleicher Größenordnung waren, so daß man kaum noch von Katalyse sprechen kann.

Oxydation von As_2O_3 durch BrO_3'.

Diese Reaktion in Gegenwart von Fe ist im Zusammenhange mit ähnlichen Vorgängen bereits in diesem Handbuch IV, 2, 314 beschrieben worden; neuere Untersuchungen sind nicht hinzugekommen.

Cr_2O_7'' als Aktor

Oxydation von J'

Verlauf und Kinetik der Einwirkung von Cr_2O_7'' auf HJ-Lösungen sind nach älteren Angaben in diesem Handbuch IV, 2, 548 behandelt; die Ergebnisse waren widersprechend; für einzelne Ionenarten wurde die Reaktionsordnung unganzzahlig gefunden. Beard, Taylor[262]) haben zeigen können, daß — entsprechend der Brönstedschen Theorie — in Gegenwart von ausreichend Neutralsalz (NaCl) sich die Verhältnisse übersichtlicher gestalten. Zeitbestimmend scheinen die nebeneinander verlaufenden Reaktionen

1) $$H^{\cdot} + J' + Cr_2O_7'' \rightarrow HJ \cdot Cr_2O_7''$$ und

2) $$2\,H^{\cdot} + 2\,J' + Cr_2O_7'' \rightarrow (HJ)_2 \cdot Cr_2O_7''$$

zu sein, die zu sehr rasch weiterreagierenden Komplexen führen.

Literatur S. B 709.

Die Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und Cr_2O_7'' ist bereits S. B 16 behandelt; man findet ihre Literatur auch in Bd. IV, 1, 2, 316.

Die Tatsache, daß ein Gemisch von Cr_2O_7'' und J', das an sich erst nach längerer Zeit Jod abscheidet, bei $Fe^{\cdot\cdot}$-Zusatz sofort Jod liefert, ist von Schönbein[5]) gefunden und später oft bestätigt worden. (Beim Vermischen der Lösungen in der Reihenfolge Cr_2O_7'', $Fe^{\cdot\cdot}$, J' tritt nach Benson[91]) keine augenblickliche Jodbildung ein wegen Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$). Die Schönbein-Reaktion zeigt, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ induzierend oder katalytisch wirkt.

Auch ohne Berücksichtigung dieser Wirkung sind die Verhältnisse in Lösungen mit Cr_2O_7'', J' und $Fe^{\cdot\cdot}$ schon recht verwickelt, weil zu der Oxydation von J' und $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Cr_2O_7'' (s. oben) noch die Wechselwirkung $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J$ (dieses Handbuch IV, 3, 2, B 148) hinzukommt. Da weder Mechanismus noch Reaktionskinetik der „binären" Reaktionen nach den obigen Darlegungen gesichert sind, so können die bisherigen Versuche zur Deutung der Reaktion zwischen Cr_2O_7'', J' und $Fe^{\cdot\cdot}$ nur als vorläufige betrachtet werden. Der Ablauf der Umwandlungen wird nicht nur von der Temperatur, dem Mengenverhältnis und den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, sondern auch von der $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung stark beeinflußt, so daß es durch Wahl der Versuchsbedingungen möglich ist, diese oder jene Reaktion in den Vordergrund zu rücken, andere praktisch auszuschalten.

In einer stark verdünnten Lösung, in der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ auf J' nicht einwirkt und Cr_2O_7'' mit J' nur langsam, mit $Fe^{\cdot\cdot}$ aber schnell reagiert, fanden Manchot und Wilhelms[79]) (nach zwei Min.) für je ein Atom neu entstehendes $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ je 2 Atome freies Jod, woraus sie auf ein Primäroxyd Fe_2O_5 schlossen (s. S. B 16). Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen von Benson[91, 97]) und Gortner[111]) wurden — unter anderen Bedingungen — viel niedrigere A.ZZ. ermittelt. Benson fand die Geschwindigkeit der Jodausscheidung bei 0° und 30° proportional $[H^{\cdot}]^4$, $[Fe^{\cdot\cdot}]$, $[J']$, $[Cr_2O_7'']^{1,3-1,6}$.

Verzögert wird die Jodausscheidung durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, was Gortner[111]) auf Hydrolyse zurückführte; er stellte auch Verzögerungen durch Cl', Br', F' fest. Zur Deutung dieser Verhältnisse nahm Benson[91, 97]) primäre Reaktion zwischen Cr_2O_7'', $FeJ^{\cdot}$, J' und 4 $H^{\cdot}$ an (Ferrojodiontheorie). Später haben dann Wagner und Preiß[243]) anschließend an die Auffassung von Luther, Rutter[107]) gezeigt, daß auch unter der Annahme einer Primärreaktion: $Cr^{VI} + Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{V} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (s. die ausführliche Formulierung S. B 16) die von ihnen selbst und von Benson gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten wenigstens zum Teil erklärt werden können. Die Versuche von Wagner, Preiß sind in Gegenwart von überschüssigem Neutralsalz (KCl) ausgeführt, um „Elektrolyteffekte" auszuschalten.

Für die analytische Ausnutzung der Reaktion zwischen Cr_2O_7'' und J' in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ ist die Feststellung von Kolthoff[167, 171]) wichtig, daß in stark saurer Lösung (~ 1 n) von 0,001 n-Chromat $Fe^{\cdot\cdot}$ hemmend auf die Jodabscheidung wirkt im Gegensatz zum Verhalten in schwach saurer Lösung.

NO_3' als Aktor

Oxydation von J'

Die von Eckstädt[82]) eingehend untersuchte Oxydation von HJ durch HNO_3 nach

$$NO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,J' = NO_2' + H_2O + J_2$$

verläuft an sich langsam (s. Tab. 6); sie wird stark beeinflußt durch „Keime" unbekannter Art aus der Luft, sowie durch Einflüsse der Gefäßwand, Gas-

Literatur S. B 709.

blasen usw. Etwa vorhandene oder neu gebildete NO_2'-Ionen, die J' schnell oxydieren, lassen sich beseitigen durch Harnstoff, der sonst nicht stört. Über die Reaktion zwischen NO_2' und J' s. dieses Handbuch IV, 2, 547.

Ein Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zum $HNO_3 + HJ$-Gemisch wirkt nur derart, daß sich die Oxydation von J' durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu der durch NO_3' addiert; dagegen übt $Fe^{\cdot\cdot}$ eine stark beschleunigende katalytische Wirkung aus*), die ungefähr proportional seiner Konzentration ist, wie Tab. 6 zeigt. Das Anion ist ohne erheblichen Einfluß.

Tabelle 6

Zeitlicher Verlauf der Jodabscheidung (cm³ einer 0,0025 n-J-Lösung für 10 cm³ Reaktionsgemisch) aus einer Lösung von 1,667 n-HNO_3 (+ 0,00001 n-HNO_2) + 0,00833 n-HJ + x n-$Fe(NO_3)_2$ bei 25⁰. t = Zeit.

	ohne Harnstoffzusatz					+ 0,0067 n-Harnstoff				
$x \cdot 10^5$ =	748	353	191	109	0	748	353	199	109	0
t = 30′	56,00	20,69	11,55	7,66	0,36	12,62	6,26	2,88	1,77	0,18
90′	—	54,22	20,86	14,60	0,59	15,01	7,86	4,07	2,61	0,45
150′	—	—	45,10	31,54	0,70	15,80	8,62	4,41	3,08	0,57
240′	—	—	—	—	0,88	16,34	9,17	4,80	3,47	0,69
1440′	—	—	—	—	2,47	—	—	15,33	8,43	1,79

Weitere durch Eisensalze katalysierte Reaktionen

Sauerstoffentwicklung aus Hypochorit(Chlorkalk)-Lösungen

Die Grundreaktion ist in diesem Handbuch IV, 2, S. 163 besprochen; ihre katalytische Beschleunigung durch Kobaltverbindungen findet man IV, 3, 3, S. 181 und 191 behandelt. Ähnlich wie Kobaltverbindungen sollen nach älteren Angaben auch Eisenverbindungen wirken. Nach neueren messenden Versuchen von Bell[149]) und Chirnoaga[221]) ist aber die Beschleunigung durch Eisensalze viel geringer als bei Co- und Ni-Salzen (vgl. Hofmann, Ritter[156])). Bell fand für $FeSO_4$ gegenüber $CoSO_4$ nur etwa 1,5% der Wirksamkeit. Ein Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz zum Co verstärkt aber dessen Wirkung noch deutlich. Auch nach Jaubert[84]) sind Mischkatalysatoren von Fe mit wenig Cu, Co oder Ni viel wirksamer als die Einzelsalze allein.

Die erwähnten Tatsachen sind auch von Bedeutung für die Haltbarkeit von Hypochloritlösungen (vgl. Muspratt, Smith[58])).

Auflösung von Metallen in Säuren.

Eisensalze können die Auflösung von Metallen in Säuren beschleunigen; physikochemische Untersuchungen darüber sind nicht gemacht worden.

Eine Beschleunigung ist beobachtet worden bei der Auflösung von Au in HCl (Mc. Ihliney[48])), von Zn in H_2SO_4 (Ball[49])), von Cr [195]) und Ni [279]) in H_2SO_4, von Hg in HNO_3 (Palit, Dhar[194]), Banerji, Dhar[187]), Dhar[173]), Ray[138]), vgl. auch Millon[1]), Veley[41])), von Pb [187, 173]), Cu [194, 216, 187, 173, 174]), vgl. auch [1, 41]), Ag [187, 194, 173]), vgl. auch [1, 41]), Ni [187, 191, 173]) und verschiedenen Legierungen, wie Münzsilber, Messing und anderen [187, 194]), in HNO_3.

---

*) $Ba^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und andere Metallionen sind ohne Wirkung.

Literatur S. B 709.

Abscheidung von HgCl aus $HgCl_2$-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösungen (Edersche Flüssigkeit).

Die Edersche Flüssigkeit (80 g $(NH_4)_2C_2O_4$ + 50 g $HgCl_2$ auf 3 Liter) scheidet im Licht eine der Lichtmenge ~ proportionale Menge HgCl aus und wurde deswegen als Aktinometer benutzt. Nach Roloff[43]) bilden sich in der Lösung verwickelte Quecksilber-Oxalat-Komplexe, doch soll die eigentliche Reduktion nach $2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$ erfolgen; nach Roloff[43]) und Oberhauser, Hensinger[249]) wird sie durch Einleiten von CO_2 beschleunigt; diese Erscheinung deuten Jodlbauer, Tappeiner[101, 109]) so, daß CO_2 nicht beschleunigt, sondern die Hemmung durch gelösten O_2 aufhebt, weil auch andere Gase ähnlich wirken. Nach Dhar[163]) verläuft die Dunkelreaktion bimolekular, nach Sanyal, Dhar[191]) die Lichtreaktion monomolekular für C_2O_4'', nullmolekular für $Hg^{\cdot\cdot}$.

Durch $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird die Kalomelabscheidung im Dunkeln merklich, im Licht erheblich beschleunigt (ebenso durch MnO_4', $AuCl_3$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ usw.) (Kastle, Beatty[69]), Dhar[179, 186]) und andere). Die untere Grenze der Wirksamkeit liegt nach Kastle, Beatty[69]) bei ~ $2 \cdot 10^{-8}$ g $FeCl_3/cm^3$, nach Sanyal, Dhar[191]) bei $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ g $FeCl_3/cm^3$ oder bei $1 \cdot 10^{-7}$ g$FeSO_4/cm^3$; nach Winther[123, 128]) wäre sogar eine völlig eisenfreie Lösung überhaupt nicht lichtempfindlich, was aber von Krauß, Berge[319]) bestritten wird.

Winther[123, 128]) hat die Geschwindigkeit der HgCl-Fällung in eisenhaltigen $HgCl_2$-$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösungen eingehend untersucht, wobei er annahm, daß der gelöste Sauerstoff an dem Vorgang wesentlich beteiligt sei (s. oben). Er fand im Dunkeln bei steigender $Fe^{\cdot\cdot}$-Menge einen Maximalwert des ausgeschiedenen HgCl, wie Tab. 7 unter A zeigt. Werden die Lösungen vor dem Mischen 1 Stunde mit CO_2 behandelt (von O_2 befreit), so verschiebt sich, wie Spalte B zeigt, Lage und Höhe des Maximums. Beide Größen sind auch von der Versuchsdauer abhängig.

Tabelle 7

HgCl-Ausscheidung nach 30′ im Dunkeln bei Raumtemperatur aus 10 cm^3 Ederlösung + 5 cm^3 Eisenlösung. (Bedeutung von A und B s. Text)

$FeSO_4$/15cm³ Lösung Millimole · 10³	Ausgeschiedenes HgCl in mg		$FeSO_4$/15cm³ Lösung Millimole · 10³	Ausgeschiedenes HgCl in mg	
	A	B		A	B
52	9,6	9,2	2,6	11,1	22,8
26	17,9	—	1,04	—	7,2
10,4	31,3	23,4	0,52	—	3,5
5,2	18,7	29,6			

Die für 1 Atom $Fe^{\cdot\cdot}$ abgeschiedenen HgCl-Mengen (Mol HgCl/Atom Fe^{II}) steigen mit abnehmender Fe^{II}-Konzentration und zwar um so stärker, je weniger O_2 gelöst ist.

Bei Anwendung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird nach Winther[123]) mit steigender Konzentration die HgCl-Fällung zuerst gesteigert, dann gehemmt und vollständig unterdrückt (vgl. auch Sanyal, Dhar[191])). Das Maximum der Wirksamkeit verschiebt sich mit fallendem O_2-Gehalt nach der kleineren $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration. Sind $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gleichzeitig vorhanden, so hemmt $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ die Wirkung von $Fe^{\cdot\cdot}$; bei konstantem Verhältnis $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ steigt die Hemmung mit zunehmender Gesamteisenmenge.

Literatur S. B 709.

Die weiteren ausgedehnten Messungen Winthers[128]) über die HgCl-Fällung in belichteten Ederlösungen, über deren Induktionsperiode und Empfindlichkeitsmaximum lassen sich in Kürze nicht wiedergeben.

Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Eisenwirkung bei der Ederschen Lösung dürfte zu deuten sein durch Zusammenwirken der bereits früher besprochenen Ionenreaktionen: (1) $Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$ (dieses Handbuch IV, 3, 2, B 150), (2) $2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' \rightarrow Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$ (II, 2, 628) und (3) $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + C_2O_4'' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$ (IV, 3, 2, B 145, 150), die mehr oder weniger lichtempfindlich sind.

Nach Winther[123, 128]) ist $Fe^{\cdot\cdot}$ nach Reaktion (1) der wirksame Katalysator; das entstehende $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird nach (3) wieder reduziert. Wesentlich andere Vorstellungen sind neuerdings entwickelt worden. Oberhauser, Schormüller[273]) (auch Dhar[179]) und Mukerji, Dhar[240])) nehmen bei Ablauf der Reaktion (1) die induzierte Bildung einer „aktiven" Form der Oxalsäure an, die eine Kettenreaktion in Gang setzt.

Hiergegen wenden sich Krauß und Berge[319]), die die Reduktion des $Hg^{\cdot\cdot}$ zu $Hg^{\cdot}$ auf Zwischenbildung von Ameisensäure im Licht zurückführen.

Photochemische, durch Eisen katalysierbare Reaktionen

Sanyal, Dhar[191]) und Dhar[186]) haben starke katalytische Wirkungen von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gefunden bei den Lichtreaktionen zwischen Ammoniumoxalat oder Oxalsäure und $Cu^{\cdot\cdot}$, Jod, HgJ_2, HgO, $Hg(CN)_2$ sowie zwischen Formiat und $Ag^{\cdot}$ und beim Zerfall Fehlingscher Lösung.

Nach Kastle, Beatty[69]) wird auch die Reduktion von $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ im Licht durch C_2O_4'' von $Fe^{\cdot\cdot}$ beträchtlich beschleunigt.

Neutralsalzwirkung von Eisensalzen

Oxydation von Halogensäuren

Während bei den bisher beschriebenen Reaktionen das Eisensalz als Induktor oder als Katalysator aufgefaßt werden konnte, ist seine Rolle bei der Oxydation von HBr oder HCl durch Cr_2O_7'', VO_3', H_2O_2 nicht mit Bestimmtheit festzulegen. Es handelt sich zum Teil um Wirkungen, die nur bei erheblichen Konzentrationen eintreten (Neutralsalzwirkungen), zum Teil scheint auch nicht das Kation, sondern das Anion des Zusatzes die gefundenen beschleunigenden oder verzögernden Einflüsse auszuüben. Überdies wirken die Eisensalze hier nicht spezifisch; wie sie, verhalten sich auch zahlreiche andere Stoffe, die weder im chemischen noch im katalytischen Verhalten ihnen sonst ähnlich sind.

Untersucht wurden: Oxydation von HCl durch Cr_2O_7'' (Bobtelsky[286])), von HBr durch Cr_2O_7'' (Bobtelsky und andere [253, 276])), von HBr (HCl) durch VO_3' (Bobtelsky und andere [308, 309, 311])), von HBr (HCl) durch H_2O_2 (Bobtelsky[310])).

Ein näheres Eingehen auf diese Arbeiten verbietet sich an dieser Stelle aus den angegebenen Gründen.

Literatur S. B 709.

Anhang

Heilwirkung von Mineralwässern in Beziehung zu ihrem Eisengehalt

Wie seit langem bekannt ist, vermindert sich die Heilwirkung nichtradioaktiver Mineralwässer (Eisensäuerlinge) nach Entnahme aus der Quelle mehr oder weniger schnell. Nach Glénard[138a]) zeigen solche Mineralwässer im frischen Zustande sowohl die katalytische H_2O_2-Zersetzung (S. B 681) wie auch die Benzidinreaktion (S. B 706), die aber ebenfalls im Laufe der Zeit verschwinden. Dieser Parallelismus schien die Möglichkeit zu bieten, den Ursachen des Abklingens der Heilwirkungen durch physikochemische Untersuchungen näher zu kommen. Baudisch, Welo[212, 213]) haben die katalytischen Wirkungen frischer Mineralwässer mit deren Eisengehalt in Zusammenhang gebracht, und es gelang ihnen auch, an synthetischen Ferrobicarbonatlösungen ein ähnliches Verhalten nachzuweisen, wie es die Mineralwässer zeigen. Zahlreiche spätere Untersuchungen von Fresenius, Eichler, Lederer[231, 229]), Simon, Kötschau[223, 237, 248]), Simon, Reetz[280]), Schoeller, Rothe[230]) u. a., in denen Einzelheiten der Versuche von Baudisch, Welo[212, 213]) widerlegt und deren theoretische Deutung abgelehnt wurden, kamen dann zu dem Ergebnis, daß die katalytischen Wirkungen der Mineralwässer (Katalyse von H_2O_2, Bläuung der H_2O_2-Benzidin- oder Guajakharzlösung) durch deren Gehalt an Ferroionen (und $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen) bedingt seien.

Die Alterung der Mineralwässer ist demnach so aufzufassen, daß bei Zutritt von Luft eine Oxydation $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Abscheidung von $Fe(OH)_3$ stattfindet, wodurch der Katalysator verschwindet. Durch Licht wird diese Reaktion beschleunigt, während bei völligem O_2-Ausschluß Belichtung ohne Wirkung ist. Einzelheiten über den katalytischen Zerfall von H_2O_2 findet man S. B 681, über die Benzidinreaktion S. B 706.

Von Baudisch, Welo[212, 213]) war angenommen worden, daß nicht $Fe^{\cdot\cdot}$ sondern ein instabiler Ferrocarbonatkomplex sowohl in natürlichen Mineralwässern wie in frischen $Fe(HCO_3)_2$-Lösungen der eigentliche Katalysator wäre (vgl. von Eweyk[238])); doch kann diese Annahme durch die Untersuchungen der oben genannten Autoren als widerlegt gelten.

Reaktionen organischer Stoffe

Sauerstoff als Aktor

Oxydation von organischen Säuren

Nachdem Mittra, Dhar[182, 211]) festgestellt hatten, daß in Gegenwart von aufgeschlämmtem $Fe(OH)_2$ die Alkalisalze von Ameisen-, Essig-, Oxal-, Bernstein-, Glutar-, Wein-, Zitronen- und Benzoesäure durch O_2 oxydiert werden, ist die induzierte Oxydation verschiedener Säuren von Wieland, Franke[236]) näher untersucht worden.

Ameisen-, Milch-, Brenztraubensäure: Die Oxydationen durch O_2 kommen zum Stillstand, wenn alles $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert ist. Die A.Z. für Ameisensäure beträgt im Höchstfalle 0,4. Bei Milchsäure, deren Oxydation bei $p_H = 8$ am raschesten verläuft, wird ebenso wie bei Brenztraubensäure im Höchstfalle ($p_H = 4{,}8$) A.Z. = 0,5 erreicht. Die Oxydation der Ameisen- und Milchsäure in $Fe^{\cdot\cdot}$-Gegenwart erfährt durch Dioxymaleïn- oder Thioglykolsäure (auch von Szent-Györgyi[204])) eine Beschleunigung, wobei die Reaktionen katalytischen Charakter annehmen können, weil diese Zusätze $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduzieren, das wirksame $Fe^{\cdot\cdot}$ somit immer wieder regeneriert wird. Die Oxydation von HCOOH in Gegenwart von Ferropyrophosphat haben Spoehr, Smith[218]) untersucht.

Literatur S. B 709.

Weinsäure wird nach Warburg[153]) bei Raumtemperatur durch O_2 praktisch nicht angegriffen; ihre Oxydation in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ im Licht ist von Fenton[42, 59]), de Vries[30]) (vgl. auch Neuberg[126])) beobachtet worden, während Manchot, Herzog[75]), Warburg[153]) und Dresel[254]) die aktivierende Wirkung des Eisens auch im Dunkeln feststellten.

Nach Wieland, Franke[236]) wird im alkalischen Gebiet ($p_H = 9$) fast keine Weinsäure oxydiert; in der Nähe des Neutralpunktes ($p_H = 7$) findet man A.Z. = 3, während im sauren Gebiet ($p_H = 4 — 3$), wo das Oxydationsprodukt der Weinsäure, die Dioxymaleïnsäure, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert, höhere A.ZZ. (bis 4) gefunden werden. Je mehr O_2 aktiviert wird, um so langsamer erfolgt die O_2-Aufnahme. Bei freier Weinsäure ($p_H = 1{,}5$) beginnt die Oxydation langsam und wächst dann plötzlich sehr stark an. Durch die Oxydationsprodukte Dioxymaleïn- und Dioxyweinsäure, die selbst beschleunigend wirken, werden die Verhältnisse im einzelnen recht unübersichtlich. Beschleunigend wirken auch Na_2SO_4 (auch Warburg[153])), $NaNO_3$, Cu^{II}-Salze, hemmend wirken NaCl (auch [153])) NaBr, NaJ und Chinon (Wieland, Franke[236])).

Bei Dioxymaleïnsäure und Dioxyweinsäure, die auch ohne Katalysator zerfallen und von O_2 oxydiert werden, wirken nach [236]) $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in gleicher Weise induzierend, weil $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ reduziert wird; daher nehmen die Reaktionen katalytischen Charakter an (vgl. [153])). Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind stark vom p_H abhängig, auch verlaufen mehrere verschiedene Reaktionen nebeneinander [236]).

Traubensäure und Glycerinsäure verhalten sich bei der induzierten Oxydation ähnlich wie Weinsäure [236]), Thioglykolsäure wird durch O_2 allein oxydiert, viel schneller in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$, am meisten bei $p_H = 7$ (Wieland, Franke[236])).

Oxalsäure: Angaben über die beschleunigte Oxydation durch O_2 (auch im Licht) liegen vor von de Vries[30]), Jorissen, Reicher[60, 88]), Mittra, Dhar[182, 211]). Manchot, Herzog[75]) fanden, daß in Gegenwart von Oxalsäure $Fe^{\cdot\cdot}$ durch O_2 viel schneller oxydiert wird, als ohne Zusatz; die Oxalsäure selbst wird aber nur in geringem Umfang oxydiert; dies wurde bestätigt von Schilow, Berkenheim[143]), die nur eine Oxydation von ~ 1% Oxalat fanden. Hiernach wirkt Oxalat nicht als Akzeptor.

Der Einfluß von Eisensalzen auf die Oxydation durch O_2 ist noch bei folgenden Säuren festgestellt und zum Teil näher untersucht worden: Zitronen- und Äpfelsäure (de Vries[30]), Manchot, Herzog[75])), Leinölsäure, Linolensäure (Wieland, Franke[236])), Ölsäure und deren Ester (Täufel, Müller[281])), Harnsäure (Pfaltz[198])); s. ferner die Angaben von Mittra, Dhar S. B 701.

Oxydation von Alkoholen

Nach Wieland, Franke[236]) wird die Oxydation der einwertigen Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol (auch Aceton) durch die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzen induziert (auch Mittra, Dhar[182, 211])). Dasselbe gilt auch bei den mehrwertigen Alkoholen, wie Mannit[300]), Sorbit[300]), Erythrit[300, 59]), Äthylglykol[59]), während Glycerin nach Traube, Kuhbier[300]) (auch Spoehr[205])) im Gegensatz zu Fenton, Jackson[59]) auf diese Weise nicht autoxydiert werden kann. Für 2 g Mannit in alkalischer Lösung (6% KOH) genügen 2 Tropfen einer 6% $FeCl_3$-Lösung um eine starke Autoxydation hervorzurufen[300]).

Literatur S. B 709.

Oxydation von Phenolen

Phenol wird in Gegenwart von $Fe(OH)_2$ durch O_2 oxydiert (Mittra, Dhar[182, 211]).

Die Oxydation von Polyphenolen (Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol) durch Sauerstoff wird durch $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beschleunigt, wobei die Azidität der Lösung von erheblichem Einfluß auf die Geschwindigkeit ist. Eisen wirkt als Katalysator, weil die Polyphenole $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduzieren. Die Reaktionsbeschleunigung steigt in der Reihe Hydrochinon $<$ Brenzcatechin $<$ Pyrogallol (Wieland, Franke[236]).

Oxydation der Kohlehydrate

Daß Zuckerarten in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz durch Luft oxydierbar sind, ist schon lange bekannt (Fenton[42]). Wegen ihres Zusammenhanges mit dem tierischen Stoffwechsel ist diese Reaktion mehrfach untersucht worden. In Phosphatlösung (0,025—0,75 mol. Na_2HPO_4) konnte Spoehr[205]) Glykose, Fruktose, Mannose, Galaktose, Rohrzucker, Trehalose (sowie Mannit und Glycerin) mit Ferro- und Ferri-Alkali-pyrophosphat als Katalysator oxydieren; Fruktose war am leichtesten oxydierbar (vgl. auch Spoehr, Smith[218]) und Boselli[137])). Meyerhof, Matsuoka[206]) untersuchten den Oxydationsmechanismus von Fruktose in konzentrierter Phosphatlösung; sie fanden, daß KCN und Pyrophosphat die Katalyse des Eisens hemmen (vgl. auch Toda[219])), auch konnten sie Glykose, Galaktose, Mannose, Rohrzucker (Glycerin) nicht oxydieren. Dieser Widerspruch gegen Spoehr hängt vielleicht mit der angewandten Phosphatkonzentration zusammen, da auch Malkov, Zwetkova[304]) Glykose nur bei kleinen, nicht bei höherer Phosphatkonzentration oxydieren konnten.

Oxydation von Benzaldehyd

Völlig reines Benzaldehyd zeigt im Dunkeln keine Autoxydation (Kuhn, Meyer[241])), wohl aber im Licht (Raymond[287])). Die allbekannte Autoxydation der gewöhnlichen Präparate ist durch Schwermetallkatalyse bedingt; unter gewissen Bedingungen war das Verhältnis der Wirksamkeit von $Fe^{II}:Fe^{III}$: Hämin $= 15:1:750$. 1200 Mole Benzaldehyd + 1 Mol $FeCl_3$ werden bei 20° durch Luft zu 50% zu Benzoesäure oxydiert [241]). Quantitative Versuche über die katalytische Wirkung des Eisens liegen vor von Berl, Winnacker[284]) und Meyer[322b]).

Gehemmt wird die Eisenkatalyse durch HCN und Pyrophosphat [241, 322b]) und kolloides Eisen [284]); ferner zählen Dufraisse, Horclois[282]) eine Reihe von Stoffen auf, die die Autoxydation hemmen (vgl. auch Moureu, Dufraisse[197])). Als katalytisch wirksames Zwischenprodukt betrachten Kuhn, Meyer[241]) eine gefärbte noch nicht isolierte Verbindung; Berl, Winnacker[284]) nehmen eine Additionsverbindung von C_6H_5CHO und $Fe^{\cdot\cdot}$ an, während Haber, Willstätter [295]) folgende Reaktionen mit freien Radikalen vermuten:

1. $C_6H_5CHO + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + C_6H_5CO$ (Radikal),
2. $C_6H_5CO + C_6H_5CHO + O_2 + H_2O = 2\,C_6H_5COOH + OH$ (Radikal),
3. $C_6H_5CHO + OH = C_6H_5CO + H_2O$,

worauf 2 und 3 abwechselnd bis zum Kettenabbruch weitergehen.

Oxydation verschiedener organischer Verbindungen

Ein näheres Eingehen auf die durch geringe Eisenmengen beschleunigte Autoxydation des Zysteins (Michaelis, Barron[259]), Thunberg[151]), Mathews, Walker[119]), Krebs[271]), Hill[285]), Sakuma[193]), Elliott[286a])) würde ebenso

Literatur S. B 709.

wie das Behandeln der von Baudisch und Mitarbeitern[192, 199, 207, 208, 224]) ausgeführten Oxydation verschiedener organischer Verbindungen bei Gegenwart komplexer löslicher Eisenverbindungen ($Na_3(Fe(CN)_5H_2O)$) zu weit führen. Erwähnt sei nur noch die systematische Untersuchung von Dufraisse und Horclois[282]) über den Einfluß der verschiedensten Eisensalze auf die Autoxydation von Terpentinöl, Styrol, Acroleïn und Furfurol, mit dem Ergebnis, daß die katalytische Wirksamkeit des Eisens je nachdem in welcher Form es im Katalysator vorliegt und auf welche Substanzen man es einwirken läßt, der Intensität und dem Sinne nach verschieden ist.

H_2O_2 als Aktor

Oxydation organischer Säuren

Wieland, Franke[222]) haben die Oxydation zahlreicher organischer Säuren durch H_2O_2 untersucht; die allgemeinen Ergebnisse und insbesondere die Deutung des Reaktionsmechanismus (Komplexbildung) sind bereits S. B 12 und 19 mitgeteilt.

Ameisensäure wird durch H_2O_2 allein nur sehr langsam oxydiert (6% bei 97° in 15′) (Loevenhart, Kastle[95])). Durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wird nur geringe Beschleunigung hervorgerufen [95, 222]), dagegen wirkt $Fe^{\cdot\cdot}$ recht stark, jedoch nur während des Überganges $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, wobei A.ZZ. von 3—8 erhalten werden je nach Konzentration- und Aziditätsverhältnissen. Auch bei erheblichem Überschuß von H_2O_2 läßt sich geraume Zeit im Reaktionsgemisch noch $Fe^{\cdot\cdot}$ nachweisen [222]). Über den Reaktionsmechanismus haben sich auch Manchot, Lehmann[242]) und Mummery[145]) geäußert.

Aliphatische Oxysäuren. Milchsäure zeigt bei Einwirkung von H_2O_2 in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ einen starken „Oxydationsstoß" mit der A.Z. = $\sim$ 16 (S. B 19); nachher erfolgt H_2O_2-Zerfall, einerlei ob $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ angewendet wurde. Zunahme der Milchsäurekonzentration von 0,025 n bis 3 n steigert den H_2O_2-Verbrauch; höhere Konzentrationen bedingen Abnahme [222]).

Glykolsäure wird von H_2O_2 allein nicht angegriffen, in Gegenwart von Eisensalzen findet Oxydation statt (Fenton, Jones[65]), Hopkins, Cole[76]), Dakin[103])); mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ entstehen langsam HCOOH und CO_2 [235]). Die Reaktion in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ ist eingehend von Wieland, Franke[222]) und Goldschmidt, Askenasy, Pierros[235]) untersucht worden; übereinstimmend wird gefunden, daß ein schnell ablaufender „Oxydationsstoß" erfolgt, bei dem $\sim$ 20 bis 50 Äqu. H_2O_2 aktiviert werden; sein Umfang steigt mit den Konzentrationen von $Fe^{\cdot\cdot}$ und Glykolsäure und ist bei $p_H = 3{,}6$ am größten; steigende H_2O_2-Konzentration vermindert die Oxydationswirkung. Nach Ablauf des Primärstoßes soll nach [222]) die Glykolsäureoxydation katalytisch fortschreiten, weil das primäre Oxydationsprodukt Glyoxylsäure $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert; nach [235]) ist dies nicht der Fall. Über die Endprodukte der Reaktion s. [235]). — In der Deutung des Reaktionsmechanismus besteht keine Übereinstimmung, s. S. B 19 und 20. Goldschmidt, Pauncz[313]) nehmen Kettenreaktion — ohne nähere Angabe — an.

Weinsäure wird durch H_2O_2 mit $Fe^{\cdot\cdot}$ als Katalysator oxydiert; die Reaktion ist vielfach untersucht worden (Fenton[22, 23, 42, 47, 57, 65]), Hopkins, Cole[76]), Neuberg, Rubin[155])). Nach Wieland, Franke[222]) wirken bei 30° $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ schnell und gleichartig; bei 0° und starker Verdünnung ist $Fe^{\cdot\cdot}$ dem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sehr überlegen. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist sehr von der $H^{\cdot}$-Konzentration abhängig; bei $p_H = 1$ und $p_H = 7$ ist sie sehr gering, zwischen $p_H = 2{,}4$ und 5,8 hat sie ein Maximum.

Literatur S. B 709.

Unter diesen Bedingungen tritt ein kurzer „Oxydationsstoß“, dann gleichmäßiger Verbrauch von H_2O_2 ein.

Schleimsäure verhält sich ähnlich wie Weinsäure [222].

Äpfelsäure zeigt mit $Fe^{\cdot\cdot}$ „Primärstoß“, ist sonst aber nicht genauer untersucht [222].

Die *aromatischen Oxysäuren*, wie Salicylsäure, m- und p-Oxybenzoesäure, o-Oxyphthalsäure, α- und β-Oxynaphthoesäure, die gegen H_2O_2 bei Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ so gut wie indifferent sind, werden von H_2O_2 und $Fe^{\cdot\cdot}$ oxydiert, wobei ein starker „Primäreffekt“ auftritt (Wieland, Franke[222]). Bei Gentisin-, Protocatechu-, Gallussäure in saurer Lösung sind $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gleich wirksam [222].

Ketonsäuren. Brenztraubensäure und Phenylbrenztraubensäure werden schon von H_2O_2 allein oxydiert, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wirken beschleunigend [222]. Acetessigester verhält sich ähnlich wie Weinsäure. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist unwirksam (Wieland, Franke[222]). Auch bei der analogen Lävulinsäureoxydation ist $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wirkungslos [222]. Erwähnt seien noch die von Wieland, Franke[222] ausgeführten quantitativen Untersuchungen der Oxydation der Aminosäuren, wie Glykokoll, Alanin, Histidin, Tyrosin, Diphenylalanin.

Oxydation von Alkoholen

Einwertige Alkohole, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol (de Stoecklin[116, 124], Doroschewski, Bardt[154], Bohnson[178], Walton, Christensen[214]) und mehrwertige Alkohole, wie Mannit, Sorbit, Dulzit, Erythrit, Glycerin und Glykol (Fenton, Jackson[42, 54, 59], de Stoecklin, Vulquin[118], de Stoecklin[116, 124]) werden durch ein Gemisch von $Fe^{\cdot\cdot}$- bzw. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz $+ H_2O_2$ oxydiert.

Die Oxydation von C_2H_5OH durch H_2O_2 wird nach [214] durch $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beschleunigt (s. unten); die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion nimmt proportional der Katalysatorkonzentration zu und wächst auch mit der H_2O_2-Menge; Säuren wirken hemmend. Auch Goldschmidt, Pauncz[313] fanden Abhängigkeit vom p_H, die maximale Oxydationsleistung wird bei $p_H = \sim 0{,}7$ erreicht; für $FeCl_2$ ergibt sich A.Z. = 18—19, für $FeSO_4$ A.Z. = 12, also Anioneneinfluß. Komplexe Fe-Salze ($K_4Fe(CN)_6$, $Na_3(Fe(CN)_5H_2O)$) sind unwirksam.

Walton, Christensen[214] betrachten H_2FeO_4 als eigentlichen Katalysator, Goldschmidt, Pauncz[313] nehmen Bildung eines peroxydartigen Produktes an, das schließlich durch Übergang in Fe^{III} unwirksam wird. Andere Auffassung des Reaktionsmechanismus bei [265, 292].

Oxydation von Phenolen

Phenol und andere Monohydroxylderivate des Benzols werden durch ein Gemisch von H_2O_2 und $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz oxydiert (Spiro[159]). Die Oxydation ist mit dem Übergang des $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beendet; hemmend wirken Seignettesalz oder Cyanide.

p-Phenylendiamin, Hydrochinon und Brenzcatechin werden durch H_2O_2 bei Gegenwart von Eisensalzen beschleunigt oxydiert (Wieland, Franke[222], Wolff, de Stoecklin[114, 116, 134], de Stoecklin[124], Colin, Sénéchal[132, 133], Röhmann, Shmamine[144]). $Fe^{\cdot\cdot}$ wie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wirken katalytisch [222]. Für p-Phenylendiamin liegt das Optimum bei $p_H = 2$. Bei Hydrochinon besteht Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und Fe-Konzentration [222].

Literatur S. B 709.

Oxydation von Indigo und anderen Farbstoffen

Indigolösungen werden durch H_2O_2 nur langsam oxydiert, bei Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$-Salzen erfolgt schnelle Entfärbung (Schönbein[4, 6, 12, 19, 20])). Eingehender untersucht wurde die Entfärbung einer Reihe von allein gegen H_2O_2 beständigen Farbstoffen, wie Eosin, Methylviolett, Fuchsin, Methylenblau, Malachitgrün u. a. durch H_2O_2 und $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (Karczag[175, 176])). Nach Neuberg[123a]) genügen für diese Entfärbung 1—2 mg $Fe^{\cdot\cdot}$-Sulfat und Spuren von H_2O_2. $Fe^{\cdot\cdot}$ ist wirksamer als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$; die Reihenfolge der Reagentien ist von Einfluß [176]).

Oxydation von Benzidin

Wässerige oder alkoholische Benzidinlösungen werden durch H_2O_2 nicht verändert; bei Zusatz einer Eisenverbindung zum Gemisch tritt Blaufärbung infolge Oxydation des Benzidins ein (Simon, Reetz[280, 292]), Madelung[131]), Baudisch, Welo[212, 213]) u. a.).

$Fe^{\cdot\cdot}$ ist wirksamer als $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, dies wiederum übertrifft $K_3(Fe(CN)_5H_2O)$ und $K_2(Fe(CN)_5H_2O)$; am wirksamsten von allen Eisenverbindungen ist Hömoglobin (Nachweis von Blutfarbstoff nach Adler[86])).

Die Reaktion ist im alkoholischen wie wässerigen Milieu grundsätzlich dieselbe; in alkoholischer Lösung werden jedoch geringere A.ZZ. (für Benzidin) erhalten, weil Alkohol mitoxydiert wird; so beträgt für $Fe^{\cdot\cdot}$ ($p_H = 3{,}92$ (Essigsäure)) nach 90 Minuten in wässeriger Lösung A.Z. = 190, in alkoholischer Lösung A.Z. = 20 (für Hämoglobin nach 30 Minuten gilt entsprechend: A.Z. = 1400, und A.Z. = 240).

Simon, Reetz[292]) beobachteten in wässeriger Lösung in den ersten Minuten einen „Primärstoß"; so setzt $Fe^{\cdot\cdot}$ (als 0,001 n-$Fe(HCO_3)_2$, $p_H = 3{,}92$ (Essigsäure)) in den ersten 5′ $\sim$ 40, in den zweiten 5′ $\sim$ 20 und in den dritten 5′ nur noch 10 Äqu. Benzidin um (die entsprechenden Zahlen für Hämoglobin sind 500, 300, 150).

Die Benzidinoxydation ist stark vom p_H abhängig. Simon, Reetz[292]) erhielten in wässeriger oder alkoholischer Lösung ein Maximum der Umsetzung für $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Hämoglobin bei $p_H = 3{,}92$ (Essigsäure). Im stärker sauren wie mehr alkalischen Gebiet ($p_H = 7{,}2$ oder $9{,}2$) fällt der relative Umsatz steil ab (weniger steil beim Hämoglobin, wo A.Z. = 300 bei $p_H = \sim 9$ oder A.Z. = 40 bei $p_H = \sim 2$ ist). Die komplexen Eisensalze ($K_3(Fe(CN)_5H_2O)$, $K_2(Fe(CN)_5H_2O)$) zeigen bei $p_H = \sim 5$ optimalen Umsatz (wässerige Lösung) (Petow, Kosterlitz[261]) finden dagegen auch für $Fe^{\cdot\cdot}$ das Maximum bei $p_H = 5$).

Von Einfluß auf die Benzidinfärbung ist auch die verwandte Säure; so zeigt Essigsäure ($p_H = 3{,}92$) eine stärkere Wirkung als HCl bei gleichem p_H, was auf eine Mitwirkung des Anions zurückgeführt werden kann.

Die Benzidinreaktion wird ebenso wie die Guajakharzreaktion zum Nachweis der „Eisenaktivität" von Mineralwässern gebraucht (s. S. B 701). Die Blaufärbung alkoholischer Guajakharzlösungen durch H_2O_2 und $Fe^{\cdot\cdot}$ ist untersucht worden von Simon, Kötschau[223]) und anderen.

Oxydationen mit verschiedenen Aktoren

HNO_3 als Aktor

Im Sonnenlicht oder im Licht einer Hg-Lampe werden nach Benrath[139]) zahlreiche organische Stoffe durch HNO_3 oxydiert; diese Reaktionen werden außerordentlich beschleunigt durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Bei den folgenden Verbindungen wur-

Literatur S. B 709.

den die entstehenden Oxydationsprodukte festgestellt: Äthylalkohol, Aceton, Ameisen-, Malon-, Bernstein-, Äpfel-, Wein-, Zitronen-, Mandel-, Oxal-, Aminoessigsäure. Manchot, Wilhelms[79]) fanden Eisen katalytisch wirksam bei Oxydation von Indigo mit HNO_3. Auch Votoček, Krauz[166]) benutzten $Fe^{\cdot\cdot}$ als Katalysator bei Oxydation von Zucker oder Mannit mit nitrosen Gasen.

MnO_4' als Aktor

Der Reaktionsmechanismus der Reduktion von MnO_4' ist höchst verwickelt (vgl. dieses Handbuch IV, 2, S. 853).

Einwertige Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol) (Doroschewski, Bardt[154])) und mehrwertige Alkohole, wie Mannit und Glycerin (Doroschewski, Pawlow[157])) werden in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit diesem gleichzeitig durch MnO_4' oxydiert. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ erweist sich dabei als unwirksam. Bei zunehmendem $FeSO_4$-Gehalt wird A.Z. erniedrigt.

Kohlenhydrate, wie Glykose, Fruktose, Saccharose können nach Doroschewski, Pawlow[157]) ebenfalls durch ein Gemisch aus $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz und MnO_4' oxydiert werden; A.Z. ist bei Fruktose größer als bei Glykose.

Die in Abwesenheit von $FeSO_4$ sehr langsame Oxydation der Ameisensäure durch MnO_4' verläuft nach Doroschewski, Pawlow[157]) verhältnismäßig schnell in Gegenwart von $FeSO_4$. Keßler[16]) und Manchot, Wilhelms[79]) beobachteten bei Weinsäure ebenfalls Oxydation durch MnO_4' in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$.

Bobtelsky, Kaplan[256]) konnten zeigen, daß die Entfärbungsgeschwindigkeit von MnO_4' in stark saurer Oxalsäurelösung durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, noch stärker durch $Fe^{\cdot\cdot}$ gesteigert wird. In Lösungen, die außerdem erhebliche Mengen eines Neutralsalzes enthalten, kann die Wirkung des Fe noch erhöht werden (Bobtelsky, Kaplan[255])).

Chromsäure als Aktor

Die Oxydation von Wein-, Milch-, Äpfel-, Zitronen-, Mandelsäure durch Cr_2O_7'' wird durch $Fe^{\cdot\cdot}$ induziert (Keßler[17])); vgl. auch Beobachtungen von Bopp[3]) an Stärkezucker.

Halogensäure als Aktor

Indigo wird von sauren (Cl_2-freien) ClO_3'-Lösungen nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt; bei $Fe^{\cdot\cdot}$-Zusatz tritt sofort Reaktion ein (Schönbein[4, 5])); ähnlich verhält sich nach Manchot, Wilhelms[79]) BrO_3'. Auch bei Oxydation von Weinsäure durch ClO' wirkt $Fe^{\cdot\cdot}$ aktivierend[79]).

Persulfat als Aktor

Zu den durch $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz induzierten Reaktionen mit S_2O_8'' als Aktor gehört die Indigoentfärbung, doch ist diese Umsetzung nach Manchot, Wilhelms[70, 79]) der vielen Nebenreaktionen wegen nicht quantitativ untersuchbar.

Diäthylperoxyd als Aktor

Wieland, Bossert[323]) haben festgestellt, daß das an sich als Oxydationsmittel unwirksame Diäthylperoxyd durch $Fe^{\cdot\cdot}$ die Fähigkeit erhält, bei der Dehydrierung gewisser Substrate, wie Ameisen-, Milch-, Brenztrauben-, Wein-, Dioxymaleïn- und Mandelsäure, mehrwertigen Phenolen (Brenzcatechin, Resorcin,

Literatur S. B 709.

Hydrochinon, Pyrogallol, Guajacol), Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Phenylalanin), als H_2-Akzeptor zu wirken. In solchen Systemen laufen die Reaktionen I, II und III nebeneinander her:

I $RH_2 + H_5C_2\text{-O-O-}C_2H_5 \rightarrow R + 2\,C_2H_5 \cdot OH$

II $H_5C_2\text{-O-O-}C_2H_5 + 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,C_2H_5 \cdot OH + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

III $H_5C_2\text{-O-O-}C_2H_5 \rightarrow H_3C \cdot CHO + C_2H_5 \cdot OH.$

I und III werden durch $Fe^{\cdot\cdot}$ katalysiert, während nach II der Katalysator unwirksam gemacht wird. Die aktivierende Wirkung des Eisens hängt mit der Bildung labiler Komplexe zusammen etwa im Sinne:

$$RH_2 + R'\text{-O-O-}R' + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows (RH_2 \cdot R'\text{-O-O-}R' \cdot Fe^{\cdot\cdot}) \rightarrow R + 2\,R'OH + Fe^{\cdot\cdot}.$$

Die Dehydrierung kommt bei niedrigem p_H (= 3—4) zum Stillstand; mit Erhöhung der Substratkonzentration tritt eine Erhöhung des Umsatzes der Dehydrierungsreaktion ein. Für Dioxymaleinsäure wurde A.Z. = 12 gefunden. Cyanid wirkt auf die Reaktionen nicht hemmend [323]).

Sulfit als Aktor

Die Entfärbung von Indigo (Schönbein[2, 15]), Schaer[73, 80])), wie die Bläuung von Guajakharzlösungen (Schaer[80])) wird durch SO_3'' bewirkt, wenn $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Zusatz erfolgt.

Weitere durch Eisensalze katalysierte Reaktionen

$FeCl_3$ bei Kondensationsreaktionen

Bei organischen Kondensationen nach Art der Friedel-Crafts-Reaktion ist an Stelle von $AlCl_3$ häufig $FeCl_3$ mit Erfolg benutzt worden (vgl. Houben, „Methoden der organischen Chemie", „Kondensation" von Kempf, 3. Aufl. Leipzig 1925, 2. Bd., S. 723, 728, 731, 735, 743—745, 781—782, 808, 834, 875, „Katalyse" von Meerwein, 3. Aufl. Leipzig 1925, 2. Bd., S. 555, 579. — Sabatier, „Die Katalyse in der organischen Chemie" (übersetzt nach 2. franz. Aufl. von Finkelstein), Leipzig 1927, S. 68, 237, 273, 274).

Wertyporoch[320, 321]) hat nun gezeigt, daß $FeCl_3$ in den meist benutzten Alkyl- und Acylchloriden nicht unerheblich löslich ist, so daß also homogene Katalysen vorliegen. Die Lösungen zeigen zum Teil recht beträchtliches Leitvermögen, das bei Zusatz von Benzol ansteigt. Hieraus wird auf die Bildung von ternären Komplexen aus RCl, C_6H_6 und $FeCl_3$ geschlossen, die sich unter HCl-Abspaltung dann zu $R—C_6H_5$ umlagern.

$FeCl_3$ als Halogenüberträger

Die Halogenierung organischer Verbindungen kann oft durch Zugabe von $FeCl_3$ erheblich erleichtert werden. Physikochemische Arbeiten über $FeCl_3$ als Chlorüberträger sind von Goldschmidt, Larsen[99]), Bruner[85]), Slator[96]), Orton, Watson, Bayliß[196]) und anderen ausgeführt worden. Über die Anwendung von $FeCl_3$ bei der präparativen Darstellung organischer Halogenverbindungen s. Houben, „Methoden der organischen Chemie", „Katalyse" von Meerwein, 3. Aufl. Leipzig 1925, 2. Bd., S. 533—541, „Halogenverbindungen" von Kempf, 3. Aufl. Leipzig 1930, 3. Bd., S. 1093, 1094, 1153, 1154, 1155, 1195. — Sabatier, „Die Katalyse in der organischen Chemie" (übersetzt nach 2. franz. Aufl. von Finkelstein), Leipzig 1927, S. 81, 82, 83, 84.

Literatur S. B 709.

Literaturverzeichnis zu „Katalyse und Induktion durch Eisenverbindungen in homogenen Systemen".

1842.

1) Millon, C. r. **14**, 904.

1854.

2) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **61**, 193.

1855.

3) Bopp, Chem. pharm. Zbl. **1855**, 463.

1858.

4) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **75**, 73.
5) Schönbein, Pogg. Ann. **105**, 258; Verh. naturw. Ges. Basel **2**, 43.

1859.

6) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **78**, 63.

1860.

7) Schönbein, Abh. Akad. Wiss. München **8**, 12.
8) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **79**, 65.
9) Schönbein, Verh. naturw. Ges. Basel **2**, 9.

1861.

10) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **83**, 86.

1862.

11) Löwenthal, Lenssen, Z. anal. Chem. **1**, 329.
12) Schönbein, Z. anal. Chem. **1**, 9.
13) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **86**, 65.

1863.

14) Meissner, „Untersuchung über den Sauerstoff." Hannover 1863, S. 76; J. Ber. **1863**, 126, 144.
15) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **89**, 1.
16) Kessler, Pogg. Ann. **118**, 17.
17) Kessler, Pogg. Ann. **119**, 218.

1864.

19) Schönbein, J. prakt. Chem. [1] **92**, 145.

1865.

20) Schönbein, Z. anal. Chem. **4**, 116.

1866.

21) Weltzien, Lieb. Ann. **138**, 129.

1876.

22) Fenton, Chem. News **33**, 190.

1881.

23) Fenton, Chem. News **43**, 110.

1882.

24) Zimmermann, Lieb. Ann. **213**, 285.
25) Thomas, Amer. chem. J. **4**, 359 (1882/1883).

1883.

26) Krutwig, Cocheteux, Ber. chem. Ges. **16**, 1534.

1884.

27) Traube, Ber. chem. Ges. **17**, 1062.
28) Hood, Chem. News **50**, 278.
29) Page, Lieb. Ann. **225**, 196.
30) de Vries, Versl. Acad. Wetensch. Amst. (3) **1**, 114.

1885.

31) Scheufelen, Lieb. Ann. **231**, 152.
32) Willgerodt, J. prakt. Chem. [2] **31**, 539.
33) Meyer, Lieb. Ann. **231**, 195.

1887.

34) Meyer, Binnecker, Ber. chem. Ges. **20**, 3058.

1888.

35) Luke, Chem. News **58**, 156.
36) Ostwald, Z. phys. Chem. **2**, 127.
37) Meyerhoffer, Z. phys. Chem. **2**, 585.

1889.

38) Tammann, Z. phys. Chem. **4**, 441.
39) Hamonet, Bull. Soc. chem. (3) **2**, 334.

1892.

41) Veley, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **182**, 279.

1894.

42) Fenton, J. chem. Soc. London **65**, 899.
43) Roloff, Z. phys. Chem. **13**, 327.

1895.

44) Spring, Bull. Acad. sci. Belg. (3) **30**, 32.

1896.

45) Ochs, Z. phys. Chem. **19**, 187.
46) Lemoine, Ann. Chim. Phys. (7) **6**, 433; C. r. **120**, 441.
47) Fenton, J. chem. Soc. London **69**, 546; Chem. News **73**, 194.
48) Mc. Ilhiney, Am. J. Sc. (Sill.) (4) **2**, 293.

1897.

49) Ball, J. chem. Soc. London **71**, 641.
50) Cady, Ruediger, J. Am. chem. Soc. **19**, 575.
51) Hauffe, Chem. Ztg. **21**, 894.
52) Bialobrzeski, Ber. chem. Ges. **30**, 1773.

1898.

53) Fenton, Jackson, Proc. chem. Soc. **14**, 240.
54) Fenton, Jackson, Chem. News **78**, 187.
55) Schilow, Z. phys. Chem. **27**, 513.
56) Price, Z. phys. Chem. **27**, 474.
57) Fenton, Proc. chem. Soc. **14**, 119.
58) Muspratt, Smith, J. Soc. chem. Ind. **17**, 1096.

1899.

59) Fenton, Jackson, J. chem. Soc. London **75**, I, 575.
60) Jorissen, Reicher, Z. phys. Chem. **31**, 142.
61) Bodländer, „Über langsame Verbrennung", Ahrens Sammlung, Bd. III (1899) 440.
62) Bredig, Müller v. Berneck, Z. phys. Chem. **31**, 270.
63) Wagner, Z. phys. Chem. **28**, 33.
64) Gooch, Peters, Z. anorg. Chem. **21**, 185.

1900.

65) Fenton, Jones, J. chem. Soc. London **77**, 77.
66) Kistiakowsky, Z. phys. Chem. **35**, 431.
67) Haber, Z. phys. Chem. **34**, 513.
68) Haber, Bran, Z. phys. Chem. **35**, 81.
69) Kastle, Beatty, Am. chem. J. **24**, 182.

1901.

70) Manchot, Wilhelms, Ber. chem. Ges. **34**, 2479.
71) Brode, Z. phys. Chem. **37**, 257.
72) Manchot, Glaser, Z. anorg. Chem. **27**, 420.
73) Schaer, Arch. Pharm. **239**, 257.
74) Haber, Z. Elektrochem. **7**, 441.
75) Manchot, Herzog, Z. anorg. Chem. **27**, 404.
76) Hopkins, Cole, Proc. Roy. Soc. **68**, 21.
77) Ericson-Aurén, Z. anorg. Chem. **27**, 209.

1902.

78) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 93.
79) Manchot, Wilhelms, Lieb. Ann. **325**, 105.
80) Schaer, Lieb. Ann. **323**, 32.
81) Fenton, Ryffel, J. chem. Soc. **81**, 426.
82) Eckstädt, Z. anorg. Chem. **29**, 51.
83) Federlin, Z. phys. Chem. **41**, 565.
84) Jaubert, D.R.P. 157171 (1902); Chem. Zbl. **1905**, I, 193.
85) Bruner, Z. phys. Chem. **41**, 513.
86) O. u. R. Adler, Z. physiol. Chem. **41**, 59 (1904).

1903.

87) Luther, Schilow, Z. phys. Chem. **46**, 777.
88) Jorissen, Reicher, Z. Farben-, Textilchem. **2**, Heft 8 u. 22.
89) Bodländer, Z. Elektrochem. **9**, 732.
90) Titoff, Z. phys. Chem. **45**, 641.
91) Benson, J. physic. Chem. **7**, 1, 356.
92) Skrabal, Z. anal. Chem. **42**, 359.
93) Schilow, Z. phys. Chem. **42**, 641.
94) Bray, J. physic. Chem. **7**, 92.
95) Loevenhart, Kastle, Am. chem. J. **29**, 397.
96) Slator, Z. phys. Chem. **45**, 513.

1904.

97) Benson, J. physic. Chem. **8**, 116.
98) Skrabal, Z. anorg. Chem. **42**, 60.
99) Goldschmidt, Larsen, Z. phys. Chem. **48**, 424.

1905.

100) Baxter, Frevert, Am. chem. J. **34**, 109.
101) Jodlbauer, Tappeiner, Ber. chem. Ges. **38**, 2602.
102) Fenton, J. chem. Soc. London **87**, 804.
103) Dakin, J. biol. Chem. **1**, 271 (1905/06).

1906.

104) Weyl, Ber. chem. Ges. **39**, 1307.

1907.

105) Willstätter, Moore, Ber. chem. Ges. **40**, 2665.
106) Spitalsky, Z. anorg. Chem. **56**, 72.
107) Luther, Rutter, Z. anorg. Chem. **54**, 1.
108) Plotnikow, Z. phys. Chem. **58**, 214.
109) Jodlbauer, Z. phys. Chem. **59**, 513.

1908.

110) Wolff, C. r. **146**, 142.
111) Gortner, J. physic. Chem. **12**, 632.
112) Harrison, Perkin, Analyst. **33**, 43.
113) Green, J. physic. Chem. **12**, 389.
114) Wolff, de Stoecklin, C. r. **146**, 1415.
115) Neuberg, Biochem. Z. **13**, 305.
116) Wolff, de Stoecklin, C. r. **147**, 1489.
117) Wolff, C. r. **146**, 781, 1217; **147**, 745.

1909.

118) de Stoecklin, Vulquin, C. r. **148**, 1404.
119) Mathews, Walker, J. biol. Chem. **6**, 299.
120) Milbauer, Z. anal. Chem. **48**, 17.
121) Pellini, Meneghini, Z. anorg. Chem. **62**, 203.
122) Friend, Proc. chem. Soc. **25**, 224.
123) Winther, Z. wiss. Phot. **7**, 409.
123a) Kikkoji, Neuberg, Biochem. Z. **20**, 523.
124) de Stoecklin, C. r. **148**, 424.

1910.

125) Spoehr, Am. chem. J. **43**, 227.
126) Neuberg, Biochem. Z. **29**, 279.
127) Neuberg, Biochem. Z. **27**, 271.
128) Winther, Z. wiss. Phot. **8**, 197, 237.
129) Thunberg, Skand. Arch. Physiol. **24**, 90.

1911.

131) Madelung, Z. physiol. Chem. **71**, 204.
132) Colin, Sénéchal, C. r. **152**, 1586.
133) Colin, Sénéchal, C. r. **153**, 76, 282.
134) Wolff, de Stoecklin, C. r. **153**, 139.
135) Plotnikow, Z. phys. Chem. **77**, 472.
136) Neuberg, Biochem. Z. **29**, 279 (1910).
137) Boselli, C. r. **152**, 374, 602.
138) Ray, J. chem. Soc. London **99**, 1012.
138a) Glénard, Propriétés physicochimiques des eaux de Vichy, Paris 1911.

1912.

139) Benrath, J. prakt. Chem. (2) **86**, 336.
140) Fischer, Brieger, Z. phys. Chem. **80**, 412.
141) Fischer, Brieger, Z. phys. Chem. **78**, 582.
142) Winther, Z. Elektrochem. **18**, 138.
143) Schilow, Berkenheim, Z. Elektrochem. **18**, 939.
144) Röhmann, Shmamine, Biochem. Z. **42**, 235.

1913.

145) Mummery, J. Soc. chem. Ind. **32**, 889.
146) Warynski, Towtkiewicz, Ann. Chim. anal. appl. **18**, 130.
147) Hatfield, Z. Elektrochem. **19**, 617.
148) Schilow, Baligin, Chem. Ztg. **37**, 512.
149) Bell, Z. anorg. Chem. **82**, 145.
150) Neuberg, Z. Balneol. Klimat. Kurorthyg. 1913; Chem. Zbl. **1913**, I, 1358.
151) Thunberg, Skand. Arch. Physiol. **30**, 285.

1914.

152) Barnebey, J. Am. chem. Soc. **36**, 1429.
153) Warburg, Z. physiol. Chem. **92**, 231.
154) Doroschewski, Bardt, J. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 754; Chem. Zbl. **1915**, I, 876.
155) Neuberg, Rubin, Biochem. Z. **67**, 77.
156) Hofmann, Ritter, Ber. chem. Ges. **47**, 2233.

1915.

157) Doroschewski, Pawlow, J. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1313; Chem. Zbl. **1916**, II, 217.
158) Pissarshewski, Awerkiew, J. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 2057; Chem. Zbl. **1916**, II, 301.
159) Spiro, Z. anal. Chem. **54**, 345.

1916.

160) Neidle, Crombie, J. Am. chem. Soc. **38**, 2607.
161) Walton, Jones, J. Am. chem. Soc. **38**, 1956.

1917.

163) Dhar, J. chem. Soc. **111**, 690, 707.

1918.

164) Baudisch, Ber. chem. Ges. **51**, 793.

1919.

166) Votoček, Krauz, Z. Zuckerind. Boehm. 43, 577.
167) Kolthoff, Vogelenzang, Pharm. Weekbl. **56**, 514.

1920.

168) von Bertalan, Z. phys. Chem. **95**, 328.
169) Gire, C. r. **171**, 174.
170) Winther, Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.-phys. Medd. **2**, 3; Chem. Zbl. **1922**, III, 981.
171) Kolthoff, Z. anal. Chem. **59**, 401.
172) Abel, Z. phys. Chem. **96**, 1.
173) Dhar, Akad. Wet. Amsterdam, Proc. **22**, 570.
174) Dhar, Akad. Wet. Amst. Wisk. Natk. Afd. **28**, 545; Chem. Zbl. **1920**, I, 875.

1921.

175) Karczag, Biochem. Z. **117**, 69.
176) Karczag, Biochem. Z. **119**, 16.
178) Bohnson, J. physic. Chem. **25**, 19.
179) Dhar, Kgl. Akad. Wetsch. Amst. **29**, 1023 (1920/21).

1922.

180) Baudisch, Johnson, Ber. chem. Ges. **55**, 18.
181) Milbauer, Pazourek, Bull. Soc. chim. (4) **31**, 676.
182) Mittra, Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 146.
183) Pamfilow, Petin, Ber. Polytechn. Iwanowo-Wosniessensk. **6**, 221; Chem. Zbl. **1922**, III, 542.
184) Duclaux, Bl. Soc. chim. (4) **31**, 961.
185) Moureu, Dufraisse, C. r. **175**, 127.
186) Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 151.
187) Banerji, Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 73.

1923.

188) Bohnson, Robertson, J. Am. chem. Soc. **45**, 2493.
189) Bohnson, Robertson, J. Am. chem. Soc. **45**, 2512.
190) Duclaux, J. Chim. phys. **20**, 18.
191) Sanyal, Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 212.
192) Pfaltz, Baudisch, J. Am. chem. Soc. **45**, 2972.
193) Sakuma, Biochem. Z. **142**, 68.
194) Palit, Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 191 (1924).
195) Isgarischew, Obrutschewa, Z. Elektrochem. **29**, 428.
196) Orton, Watson, Bayliss, J. chem. Soc. **123**, 3081.

1924.

197) Moureu, Dufraisse, C. r. **178**, 824.
198) Pfaltz, J. Am. chem. Soc. **45**, 2980 (1923).
199) Baudisch, J. biol. Chem. **60**, 155.
200) Goard, Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 148.
201) Kolthoff, Smit, Pharm. Weekbl. **61**, 1082.
202) Spitalsky, Petin, Z. phys. Chem. **113**, 161.
203) Christiansen, J. physic. Chem. **28**, 145.
204) von Szent-Györgyi, Biochem. Z. **146**, 254; **149**, 188.
205) Spoehr, J. Am. chem. Soc. **46**, 1494.
206) Meyerhof, Matsuoka, Biochem. Z. **150**, 1.

1925.

207) Baudisch, Davidson, Ber. chem. Ges. **58**, 1680, 1685.
208) Davidson, Baudisch, J. biol. Chem. **64**, 619.
209) Robertson, J. Am. chem. Soc. **47**, 1299.
210) Reinders, Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **44**, 249.

211) Mittra, Dhar, J. physic. Chem. **29**, 376.
212) Baudisch, Welo, J. biol. Chem. **64**, 771.
213) Baudisch, Welo, Naturwiss. **13**, 749.

1926.

214) Walton, Christensen, J. Am. chem. Soc. **48**, 2083.
215) Smith, Spoehr, J. Am. chem. Soc. **48**, 107.
216) Palit, Dhar, J. physic. Chem. **30**, 1125.
217) Kuhn, Brann, Ber. chem. Ges. **59**, 2370.
218) Spoehr, Smith, J. Am. chem. Soc. **48**, 236.
219) Toda, Biochem. Z. **172**, 17.
220) Centnerszwer, Zablocki, Z. phys. Chem. **122**, 455.
221) Chirnoaga, J. chem. Soc. London **1926**, 1693.

1927.

222) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **457**, 1.
223) Simon, Kötschau, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 101.
224) Baudisch, Davidson, J. biol. Chem. **71**, 501 (1926/27).
225) von Kiss, Lederer, Z. phys. Chem. **129**, 186.
226) von Kiss, Lederer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 453.
227) Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 743.
228) von Kiss, von Zombory, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 225.
229) Fresenius, Lederer, Z. anorg. allg. Chem. **166**, 99.
230) Schoeller, Rothe, Klin. Wschr. **6**, 349.
231) Fresenius, Eichler, Lederer, Z. anorg. allg. Chem. **160**, 273.
232) Kröhnke, Ber. chem. Ges. **60**, 527.
233) Bäckström, Medd. Akad. Nobel. Inst. **6**, Nr. 15 u. 16; J. Am. chem. Soc. **49**, 1460.
234) Hakomori, Sci. Rep. Tôh. **16**, 881.

1928.

235) Goldschmidt, Askenasy, Pierros, Ber. chem. Ges. **61**, 223.
236) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **464**, 101.
237) Simon, Kötschau, Münch. med. Wschr. **75**, 122.
238) von Eweyk, Münch. med. Wschr. **75**, 350.
239) Kuhn, Wassermann, Ber. chem. Ges. **61**, 1550.
240) Mukerji, Dhar, J. Indian chem. Soc. **5**, 203.
241) Kuhn, Meyer, Naturwiss. **16**, 1028.
242) Manchot, Lehmann, Lieb. Ann. **460**, 179.
243) Wagner, Preiss, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 265.
244) Saal, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 385.
245) Spitalsky, Petin, Burowa, J. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **60**, 1317; Chem. Zbl. **1929**, I, 1535.
246) Spitalsky, Petin, Burowa, J. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **60**, 1271; Chem. Zbl. **1929**, I, 1534.
247) Spitalsky, Petin, Burowa, J. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **60**, 1291; Chem. Zbl. **1929**, I, 1535.
248) Simon, Kötschau, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 129.
249) Oberhauser, Hensinger, Ber. chem. Ges. **61**, 521.
250) Abel, Z. phys. Chem. **136**, 161.
251) Floresco, Bul. Fac. Stiinţe Cernăuţi **2**, 308; Chem. Zbl. **1931**, I, 1567.
252) Küchlin, Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 1011.
253) Bobtelsky, Rosenberg, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 137.
254) Dresel, Biochem. Z. **192**, 358.
255) Bobtelsky, Kaplan, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 119.
256) Bobtelsky, Kaplan, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 196.

1929.

257) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **473**, 289.
258) Hale, J. physic. Chem. **33**, 1633.
259) Michaelis, Barron, J. biol. Chem. **83**, 191.
260) Petow, Kosterlitz, Klin. Wschr. **8**, 600.
261) Petow, Kosterlitz, Z. ges. exp. Medizin **65**, 807.

262) Beard, Taylor, J. Am. chem. Soc. **51**, 1973.
263) Vorländer, Lainau, J. prakt. Chem. (2) **123**, 351.
264) Alyea, Bäckström, J. Am. chem. Soc. **51**, 90.
265) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **475**, 1.
266) Bancroft, J. physic. Chem. **33**, 1184.
267) von Kiss, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 508.
268) Jette, King, J. Am. chem. Soc. **51**, 1034.
269) Oostveen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 697.
270) Wieland, Franke, Lieb. Ann. **475**, 19.
271) Krebs, Biochem. Z. **204**, 343.
272) Bäckström, Trans. Farad. Soc. **24**, 601.
273) Oberhauser, Schormüller, Lieb. Ann. **470**, 111; vgl. auch Oberhauser, Hensinger, Ber. chem. Ges. **61**, 521 (1928).
274) Baudisch, Ber. chem. Ges. **62**, 2699.
275) King, Jette, J. Am. chem. Soc. **51**, 1048.
276) Bobtelsky, Rosenberg, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 74.
277) Franke, Lieb. Ann. **475**, 37.
278) Fierz-David, Naturwiss. **17**, 13.
279) Isgarischew, Schapiro, Z. phys. Chem. (A) **140**, 223.

1930.

280) Simon, Reetz, Z. anorg. allg. Chem. **194**, 89.
281) Täufel, Müller, Z. angew. Chem. 43, 1108.
282) Dufraisse, Horclois, C. r. **191**, 1126.
283) Spitalsky, Konowalowa, J. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **62**, 1033; Chem. Zbl. **1931**, I, 566.
284) Berl, Winnacker, Z. phys. Chem. (A) **148**, 261.
285) Hill, Proc. Roy. Soc. (B) **107**, 205 (1930/31).
286) Bobtelsky, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 196.
286a) Elliott, Biochem. J. **24**, 310.

1931.

287) Raymond, J. Chim. phys. **28**, 421.
288) Teletow, Ssimonowa, Ukrain. chem. J. **6**, 75; Chem. Zbl. **1931**, II, 1815.
289) Haber, Naturwiss. **19**, 450.
290) Richter, Ber. chem. Ges. **64**, 1240.
291) Feigl, Z. angew. Chem. 44, 739.
292) Simon, Reetz, Lieb. Ann. **485**, 73.
293) Teletow, Alexejewa, Ukrain. chem. J. **6**, 61; Chem. Zbl. **1931**, II, 1815.
294) Wagner, Brier, Ind. Eng. Chem. **23**, 40.
295) Haber, Willstätter, Ber. chem. Ges. **64**, 2844.
296) Bäckström, Beatty, J. physic. Chem. **35**, 2530.
297) Liebhafsky, J. Am. chem. Soc. **53**, 38, 896; **54**, 1792, 3499 (1932); Z. phys. Chem. (A) **155**, 289.
298) Wertyporoch, Ber. chem. Ges. **64**, 1369.

1932.

299) Dhar, J. physic. Chem. **35**, 2043.
300) Traube, Kuhbier, Ber. chem. Ges. **65**, 190.
301) Haber, Weiss, Naturwiss. **20**, 948.
302) Manchot, Schmid, Ber. chem. Ges. **65**, 98.
303) Limanowski, Roczniki Chem. **12**, 782; Chem. Zbl. **1933**, I, 893.
304) Malkov, Zwetkova, Biochem. Z. **246**, 191.
305) Wassermann, Ber. chem. Ges. **65**, 704.
306) Wolfkowitsch, Belopolski, J. angew. Chem. (russ.) **5**, 529; Chem. Zbl. **1933**, I, 3407.
307) Wertyporoch, Firla, Z. phys. Chem. (A) **162**, 398.
308) Bobtelsky, Czosnek, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 401.
309) Bobtelsky, Czosnek, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 113.
310) Bobtelsky, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 161.
311) Bobtelsky, Chajkin, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 95.

1933.

312) Manchot, Pflaum, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 1.
313) Goldschmidt, Pauncz, Lieb. Ann. **502**, 1.
314) Kuhn, Wassermann, Lieb. Ann. **503**, 232.
315) Kuhn, Wassermann, Lieb. Ann. **503**, 203.
316) Wassermann, Lieb. Ann. **503**, 249.
317) Kia Khwe Jen, Alyea, J. Am. chem. Soc. **55**, 575.
318) Ipatieff, Freitag, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 388.
319) Krauss, Berge, J. prakt. Chem. [2] **136**, 257.
320) Wertyporoch, Ber. chem. Ges. **66**, 1232.
321) Wertyporoch, Kowalski, Z. phys. Chem. (A) **166**, 205.
322) Wertyporoch, Firla, Lieb. Ann. **500**, 287.
322a) Srikantan, Rao, J. Indian chem. Soc. **10**, 299.
332b) Meyer, J. biol. Chemistry **103**, 25.

1934.

323) Wieland, Bossert, Lieb. Ann. **509**, 1.
324) Bockemüller, Götz, Lieb. Ann. **508**, 263.

Katalyse durch Eisen und Eisenverbindungen in heterogenen Systemen

E. Einecke, Kiel

Einzelne Beobachtungen über Auslösung und Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Eisen in heterogenen Systemen findet man bereits am Ausgang des 18. Jahrhunderts (Mittasch, Theis[342c]); in der Folge mehren sich derartige Mitteilungen, besonders auch in Patentschriften (vgl. [130, 152, 282, 285, 307, 342]). Aber erst am Ende des 19. Jahrhunderts wurde Eisenoxyd bei der Herstellung von Kontaktschwefelsäure in großem Maßstabe verwendet; seitdem haben sich Eisen und seine Verbindungen für katalytische Zwecke häufig bewährt. „Tatsächlich ist es wohl das Eisen, das von allen Metallen in der technischen Katalyse verhältnismäßig die größte Zahl wichtiger Anwendungsfälle aufweist" (Mittasch[184]).

Man hat vermutet (Bosch[127]), Goldschmidt[204]), daß die vielseitigen katalytischen Wirkungen des Eisens mit der bei den Übergangselementen vorhandenen Unvollständigkeit einer inneren Elektronenschale in Verbindung stehen, die einen Wertigkeitswechsel begünstigt. Außer dem Metall und den Oxyden scheinen noch andere seiner Verbindungen (Sulfid, Nitrid, Karbid, Sulfat usw.) sich katalytisch zu betätigen; z. T. werden solche Verbindungen erst während der Katalyse selbst gebildet. Da im einzelnen bisher noch nie zu entscheiden war, welche Stoffe als „eigentliche Katalysatoren" zu betrachten sind, so schien es zweckmäßig, das vorhandene Material ohne Rücksicht auf den Katalysator nach den katalysierten Reaktionen zu ordnen. Hierbei wurde die Ammoniaksynthese an die Spitze gestellt, weil sie am eingehendsten untersucht ist und daher die besten Einblicke in die eisenkatalysierten Reaktionen liefert.

Es wurde kein Wert darauf gelegt, alle durch Eisen katalysierbaren Reaktionen zu besprechen; viele Angaben mußten durch einen kurzen Hinweis erledigt werden; ausführlicher behandelt sind nur diejenigen Reaktionen, die physikochemisch untersucht sind oder die technische Bedeutung besitzen.

Ammoniaksynthese

Katalysatoren

Bei der Ausarbeitung der Ammoniaksynthese wurden von Haber und Mitarbeitern (s. S. 722) sehr verschiedene Katalysatoren verwendet, von denen in der abschließenden Mitteilung Osmium und Uran als die günstigsten genannt sind. Für den Großbetrieb erschienen diese Elemente aber nicht geeignet und auf Anregung von Bosch (vgl. Mittasch[271]) wurden die katalytischen Wirkungen des Eisens erkundet, das aber erst durch Zusätze zu brauchbaren Leistungen kam. Von den zahlreichen Mischkatalysatoren, die in der Folge unter-

Literatur S. B 745.

sucht und vorgeschlagen wurden (vgl. Mittasch, Frankenburger[238]) und die Patentliste in Ullmann: Enzyklopädie d. techn. Chem. (II. Aufl., I, 420)), haben sich solche mit 2—3% Al_2O_3 oder mit 2—3% Al_2O_3 + 1% K_2O in der Technik dauernd bewährt; es wird zuerst ein Oxydgemisch hergestellt, z. B. durch gemeinsame Fällung der Hydroxyde aus Salzlösungen, durch Tränken des Fe_2O_3 mit Salzlösung, durch Zusammenschmelzen usw. (vgl. die in Tab. 8 angegebenen Darstellungen und Wirkungen einiger Katalysatoren).

Untersuchungen über Mischkatalysatoren findet man bei Larson, Brooks[171]), Larson, Richardson[164]), Almquist, Crittenden[172]), Larson[142, 152]), Epstein, Upolownikow[357]); vgl. auch Patentliteratur z. B. bei Kausch[307]). Hervorragende Wirksamkeit ist den aus Ferrocyaniden durch Erhitzen hergestellten Katalysatoren zugeschrieben worden, wie Mittasch, Frankenburger[238]) und Mittasch[291]) berichten. Im Patentstreit wurde behauptet, daß die katalytische Wirkung solcher Massen nicht auf die des reinen oder des aktivierten Eisens zurückzuführen sei; demgegenüber haben Mittasch, Kuß, Emert[212, 224, 230]) gezeigt, daß weder unzersetzte Ferrocyanide noch Eisenkarbide wesentliche katalytische Fähigkeiten besitzen; vielmehr ist ausschließlich das bei Zerfall und Reduktion (vgl. S. B 476) entstehende α-Eisen wirksam. Dieser Befund wurde durch röntgenographische Untersuchungen von Brill und Mark[235]) bestätigt; vgl. dagegen Gluud, Schönfelder[287]).

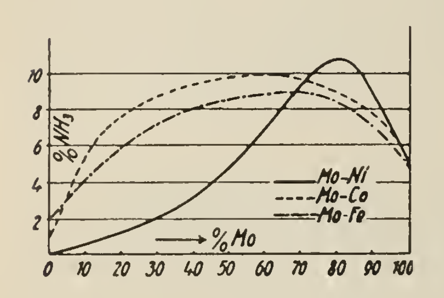


Fig. B164. Wirkung von Mischkatalysatoren wechselnder Zusammensetzung bei der NH_3-synthese[238])

Unter den rein metallischen Eisenmischkatalysatoren (Mittasch, Frankenburger[238]) nimmt Fe-Mo eine hervorragende Stellung ein; in Fig. B 164 ist nach Mittasch[271]) die wechselseitige Verstärkung der Gemische Mo-Fe, Mo-Ni und Mo-Co dargestellt; die Ordinaten bedeuten % NH_3 im Austrittsgas nach 24stündiger Versuchsdauer bei 550° und 200 Atm. mit 50 l Gas/Std. und 1 g Katalysator; Abszisse ist die Zusammensetzung des Katalysators.

Katalytische Wirkung und Struktur des Katalysators

Die auffällige Verstärkung der katalytischen Wirkung des Eisens durch Zusätze von Al_2O_3 und ähnliche schwer reduzierbare Oxyde haben zuerst Wyckoff und Crittenden[159]), später Mittasch, Keunecke[316]) und Brill[317]) veranlaßt, katalytische Eigenschaften, Reduzierbarkeit und Kristallstruktur der Fe-Al_2O_3-Kontakte zu vergleichen. In Tab. 8 sind die wichtigsten Ergebnisse der beiden letzten Abhandlungen zusammengestellt. Man erkennt aus den Spalten 1, 7, 8, 9: Gute, d. h. dauernd wirksame Katalysatoren können in sehr verschiedener Weise dargestellt werden; die maximale Wirksamkeit bildet sich erst langsam aus; anfänglich stark katalysierende Kontakte verschlechtern sich meist schnell (IVa, VI). Ob α-Al_2O_3 (rhomboedrisch) oder γ-Al_2O_3 (kubisch) angewandt werden, ist belanglos. Wesentlich für die Erzielung guter Kontakte ist es nach Spalte 3 und 4 aber, daß vor der Reduktion das Oxydgemisch aus Mischkristallen (festen Lösungen) besteht (vgl. hierzu S. B 259). Diese können sich entweder zwischen Fe_3O_4 und γ-Al_2O_3 (Ia, Ib, IIa, IIb, IVb) oder zwischen α-Fe_2O_3 und α-Al_2O_3 (IIIa, IIIb) bilden.

Literatur S. B 745.

Tabelle 8

Struktur und Wirksamkeit von Eisenkatalysatoren nach Mittasch, Keunecke[316]) und Brill[317])

Alle Mischungen enthalten 10% Al_2O_3; das reduzierte Eisen ist stets α-Fe.
Ia Carbonyleisen, oxydierend geschmolzen, mit 10% α-Al_2O_3.
Ib Carbonyleisen, oxydierend geschmolzen, mit 10% γ-Al_2O_3.
IIa $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ gemeinsam gefällt, vorerhitzt auf 1000°.
IIb $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$ gemeinsam gefällt, vorerhitzt auf 500°.
IIIa $Fe(OH)_3$ mit α-Al_2O_3 gemischt, getrocknet, auf 1100° erhitzt.
IIIb $Fe(OH)_3$ mit γ-Al_2O_3 gemischt, getrocknet, auf 1100° erhitzt.
IVa und IVb, wie IIIa und IIIb, jedoch auf 500° erhitzt.
Va Carbonyleisenpulver + α-Al_2O_3.
Vb Carbonyleisenpulver + γ-Al_2O_3.
VI Gefälltes $Fe(OH)_3$ zu Fe_2O_3 verglüht und reduziert (ohne Zusatz).
VII Carbonyleisen ohne Zusatz.

Prüfung der Wirksamkeit bei 200 Atm. Druck.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Katalysator	Ausgangsoxyde (röntgenograph.)	Al_2O_3	Al_2O_3 im fertigen Produkt§)	Wirksamkeit in Vol.-% NH_3 400° 24 Std.	450° 24 Std.	500° 4 Std.	500° 24 Std.	500° 48 Std.
Ia	Fe_3O_4	α**)	γ	3,0	6,0	3,0	11,6	11,7
Ib	Fe_3O_4	γ**)	γ	3,0	5,9	2,8	11,5	11,6
IIa	α-Fe_2O_3	α	γ*)	2,3	4,5	3,4	10,7	10,6
IIb	α-Fe_2O_3	α	γ*)	2,5	5,0	3,1	10,1	10,0
IIIa	α-Fe_2O_3	α	α grob	2,3	4,8	3,4	9,5	9,7
IIIb	α-Fe_2O_3	γ***)	α fein	2,5	4,8	3,0	9,7	9,6
IVa	α-Fe_2O_3	α	α†)	0,4	0,8	5,4	1,6	0,2
IVb	α-Fe_2O_3	γ	γ*)	2,1	4,2	3,7	8,5	8,6
Va	—	α	?	0,15	0,3	1,4	0,65	0,2
Vb	—	γ	?	0,13	0,3	1,5	0,60	0,2
VI	α-Fe_2O_3	—	—	0,40	0,8	5,8	1,2	0,1
VII	—	—	—	0,12	0,3	1,3	0,6	0,25

*) Vor Reduktion Bildung von γ-Al_2O_3-Fe_3O_4-Mischkristallen.
**) Beim Einschmelzen wird $FeO \cdot Al_2O_3$ gebildet, das mit $FeO \cdot Fe_2O_3$ Mischkristalle gibt.
***) γ-Al_2O_3 geht bei 930° in α-Al_2O_3 über.
†) Keine Mischkristallbildung.
§) Z. T. röntgenographisch, z. T. nach Lösen des Eisens in Essigsäure bestimmt.

Fehlt Gelegenheit zur Mischkristallbildung (IVa, Va, Vb), so ist der Katalysator minderwertig. Wegen der näheren Begründung der Angaben in Tab. 8 sei auf die Röntgendiagramme von Brill[317]) verwiesen. Mittasch und Keunecke[316]) fanden bei der Reduktion ihrer Oxydgemische (s. Tab. 8), daß VI und IVa viel schneller reduzierbar sind als IVb, IIIa, IIIb. Sie schließen daraus, in Übereinstimmung mit den Strukturbefunden Brills auf Mischkristallbildung der Ausgangsoxyde für die gutwirkenden Katalysatoren, wobei sie sich auf die ausgedehnten Untersuchungen von Schenck und Wesselkock[249]) stützen können, die gezeigt haben, daß Mischkristallbildung zwischen Fe_2O_3 und einem schwer reduzierbaren Oxyd (Al_2O_3, Cr_2O_3) die Reduktion erschwert, das Eisen also unedler erscheinen läßt. (Nähere Angaben hierüber Bd. IV, 3, 2, S. A 496, 497).

Da nach Mittasch, Keunecke[316]) unter gewissen Bedingungen auch ganz reines Eisenpulver (aus Oxyd) herstellbar ist, das anfänglich die katalytische Wirksamkeit der Al_2O_3-haltigen Massen zeigt, aber sehr bald verliert, so ist die Verstärkung (Aktivierung) durch Al_2O_3 oder andere Oxyde dahin aufzufassen, daß diese Stoffe die aktiven Oberflächenteile erhalten (s. folgenden Absatz).

Literatur S. B 745.

Katalysatorgifte und „aktive Stellen“

Die Katalysatorwirkung des Eisens bei der Ammoniakbildung kann durch Schwefel-, Phosphor- oder Arsenverbindungen, durch Quecksilber oder leichtschmelzende Metalle dauernd vernichtet werden (Mittasch, Frankenburger [238]), Müller [232])). Es gibt jedoch auch gewisse Stoffe (O_2,H_2O; umkehrbare Kontaktgifte), die den Katalysator nur vorübergehend, solange sie im Gas enthalten sind, schädigen. Diese Wirkung, sowie andere Erscheinungen der Grenzflächenkatalyse werden gedeutet durch die Annahme „aktiver Stellen“ in der Oberfläche des Katalysators, die vorwiegend die katalytische Wirkung bedingen (vgl. z. B. Taylor [251])). Über die Natur der aktiven Stellen s. unten.

Für reines und mit Al_2O_3 aktiviertes Eisen haben Almquist, Black [169, 170]) die durch kleine Mengen O_2 oder H_2O hervorgerufenen Schädigungen der Kontakte näher untersucht. Sie finden, daß die Katalysatorwirkung, gemessen an der erreichbaren NH_3-Konzentration, um so mehr herabgesetzt wird, je mehr O_2 im N_2-H_2-Gemisch enthalten ist; parallel mit der „Giftwirkung“ des O_2 geht seine Bindung an den Katalysator als Eisenoxyd, und dessen Menge ist um so größer, je stärker der Katalysator aktiviert, je größer also die Zahl der aktiven Stellen war. Aus der Menge des gebildeten Oxydes ließ sich berechnen, daß bei reinem Eisen der Bruchteil der aktiven Eisenatome $^1/_{2000}$, bei aktiviertem aber $^1/_{200}$ der gesamten Eisenatome in der Oberfläche war. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen sind Emmett, Brunauer [266]) gekommen, die die Wirkung von 0,08—0,64% H_2O-Dampf bei der Katalyse des Ammoniaks unter 100 Atm. Druck und bei 450° untersuchten. Aus der Gleichgewichtsverschiebung bei der Oxydation von Eisen in verschiedenen Aktivitätsgraden fand Almquist [170]) einen mittleren Überschuß freier Energie von $\sim$ 12 kcal/Gramm-Atom an den aktiven Stellen (vgl. auch die Übersicht bei Frankenburger [344])).

Ein anderer Weg zum Nachweis aktiver Stellen ergab sich aus den Messungen der Adsorptionswärmen (A) des NH_3 an Eisen, wenn steigende Mengen des Gases zur Adsorption kamen. Dew und Taylor [191]) fanden:

Adsorb. NH_3 in cm^3 =	2	4	6	8	10	12	14
A in kcal/g-Mol =	18	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Berechnet man aus der bekannten Beziehung zwischen Aktivierungswärme und Reaktionsgeschwindigkeit das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten (v) an den vom Gas nacheinander besetzten Stellen unter Annahme einer konstanten wahren Aktivierungsenergie, so erhält man für 800° abs. $v_1 : v_2 : v_3 \ldots =$ 1 : 0,28 : 0,08 : 0,03 : 0,01, d. h., für die Reaktionsgeschwindigkeit sind nur die zuerst besetzten aktiven Stellen von Bedeutung (Taylor [251])).

Über die Natur der „aktiven Stellen“ an Katalysatoren sind sehr verschiedene Ansichten geäußert worden; man hat sie betrachtet als „selten auftretende“ Netzebenen, als völlig freie oder als aus dem Gitter heraustretende, nur teilweise gebundene Atome, als gestörte Teile im Kristallgitter oder als Grenzlinien (Ecken, Kanten) verschiedener Oberflächenbezirke (vgl. Frankenburger [216, 344])).

Für das Eisen insbesondere läßt sich aus chemischen und röntgenographischen Untersuchungen am System Fe-N folgern, daß die Aufnahme von N in das Eisengitter, dessen Aufweitung verlangt, da einmal das γ-Eisen mit dem größeren Fe-Fe-Abstand (2,52 Å) mehr N löst als α-Fe mit dem Abstand 2,48 Å, und da andererseits die festen Lösungen von N in Fe ein geweitetes Gitter erkennen lassen. Die aktiven Stellen können also durch örtliche Vergrößerung der Atom-

Literatur S. B 745.

abstände gedeutet werden, und die Verstärkerwirkung von Al_2O_3 etwa wäre so aufzufassen, daß das Oxyd solche Gitterstörungen schafft, mindestens aber ihre Beseitigung verhindert (Frankenburger[344])).

Katalytische Wirkung des Eisens und Stellung im periodischen System

Wie die übrigen wirksamen NH_3-Katalysatoren (Os, U, W, Mo, Mn, Ce) gehört auch das Eisen zu den Übergangselementen (s. Bd. IV, 3, 2 A 19), die sich durch Neigung zum Valenzwechsel auszeichnen.

Nach Angaben von Hägg[247, 299]) geben die Elemente Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni mit Stickstoff metallähnliche Verbindungen, die bei den ersten vier stöchiometrische Zusammensetzung (MeN) zeigen; Mn nimmt nur noch 40 Atomprozent N unmittelbar auf, Eisen kann nicht durch N_2, sondern nur durch NH_3 in Nitrid übergeführt werden (s. S. B 724), und von Co und Ni kennt man Nitride überhaupt nicht. Hiermit parallel verläuft auch die Zersetzlichkeit: die Nitride von Sc, Ti, V sind unzersetzt bei hoher Temperatur schmelzbar, CrN hat bei etwa 1000° einen Dissoziationsdruck von < 1 Atm., während der Dissoziationsdruck von Eisennitriden schon bei Raumtemperatur sehr hoch ist. Eisen bildet demnach den Übergang zwischen den Elementen, die Stickstoff stark binden und denen, die ihn überhaupt nicht aufnehmen. Mit dieser Stellung dürfte seine katalytische Wirkung zusammenhängen.

Bildung und Zerfall von Ammoniak an Eisen

Ältere Untersuchungen

Der Zerfall von Ammoniak an erhitztem Eisen ist bereits von Berthollet d. Jüng.[5]) und von Thénard[7]) beobachtet worden; dieser fand, daß Eisen wesentlich stärker wirkt als andere Metalle. Savart[13]) stellte zuerst bei der NH_3-Spaltung eine Gewichtsänderung des Eisens fest, und Despretz[15]) fand eine Stickstoffaufnahme von $\sim 10\%$, die von Ampère (nach[14])) auf Nitridbildung zurückgeführt wurde. Alle Autoren haben festgestellt, daß das in NH_3 erhitzte Eisen spröde und brüchig wird. Die Frage nach dem Einfluß des aufgenommenen Stickstoffs auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl sowie nach der Natur der gebildeten Stickstoffverbindung wird in einer größeren Zahl späterer Arbeiten (z. B. Stahlschmidt[36]), Beilby, Henderson[54]), Fowler[52]), Braune[80]), White, Kirschbraun[81]), Strauß[120, 121]), Fry[144])) behandelt, wobei aber der Vorgang der Ammoniakspaltung kaum Beachtung findet*).

Erst 1884 haben sich Ramsay, Young[45]) wieder mit dem Zerfall beschäftigt und dabei gefunden, daß auch bei 780° eine vollständige Zersetzung des NH_3 nicht erfolgt.

Die Versuche zum Aufbau von NH_3 aus den Elementen gehen nach der Darstellung von Mittasch, Theis[342c, S. 185ff.]) bis an das Ende des 18. Jahrhunderts zurück, und mehrfach ist dabei die Mitwirkung von Eisen in Anspruch genommen worden (vgl. Mittasch, Theis S. 302 und 304), doch fehlt bei all diesen meist in Patentschriften niedergelegten Angaben der Nachweis, daß auch wirklich Ammoniak erhalten worden ist.

---

*) Die Nitridbildung vom präparativen und metallographischen Standpunkt wird in Teil A bei Eisennitrid besprochen.

Literatur S. B 745.

Gleichgewichte

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ wurden stets Katalysatoren (darunter auch Eisen) angewendet, um brauchbare Einstellungsgeschwindigkeiten zu erzielen. Eine Besprechung dieser Forschungen, die den Ausgangspunkt der technischen Ammoniaksynthese bildeten, ist hier nicht am Platze; es sollen aber die wichtigsten Abhandlungen wenigstens genannt werden:

Nernst, Jost, Z. Elektroch. **13** (1907), 521; Jost, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 414; Z. Elektroch. **14** (1908), 373; Nernst, Z. Elektroch. **16** (1910), 96; Haber, van Oordt, Z. anorg. Chem. **43** (1905), 111, **44** (1905), 341, **47** (1905), 42; Haber, Le Rossignol, Ber. chem. Ges. **40** (1907), 2144; Z. Elektroch. **14** (1908), 181, 525; Haber, Z. Elektroch. **16** (1910), 244; Chem. Ztg. **34**, 345; Haber, D.R.P. 238450 (14. 9. 1909); Zbl. **1911**, II, 1184; Z. angew. Chem. **27** (1914), 473; Z. Elektroch. **19** (1913), 53, **20** (1914), 597, **21** (1915), 89, 128, 191, 206, 228, 241; Larson, Dodge, Journ. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2918; Larson, Journ. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 367.

Reaktionsgeschwindigkeit

Bildung von NH_3. Geschwindigkeitsmessungen an der Reaktion $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ dienen entweder dazu, die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren festzustellen, oder sie sollen über den Mechanismus der Katalyse Aufschluß geben. Die Geschwindigkeit der Bildung von NH_3 ist im Hinblick auf ihre wirtschaftliche Bedeutung natürlich auf das Genaueste untersucht, aber das Material ist aus begreiflichen Gründen nur zum kleinsten Teil bekanntgegeben worden. In einer Reihe von Abhandlungen haben Larson und Mitarbeiter[142]) den Verlauf der NH_3-Bildung an einem Eisenkatalysator mit 2,5—3,5% Al_2O_3 unter Änderung von Druck, Temperatur, Gasgeschwindigkeit usw. beschrieben und auch die Wirkung von Kontaktgiften untersucht; ihre Ergebnisse sind durchweg graphisch dargestellt. Von Benton[209b]) sind ältere Versuchsdaten an Molybdän- und Eisenkatalysatoren rechnerisch ausgewertet worden; vgl. auch die Zusammenfassung von Emmett[278]).

Zur Aufklärung des Katalysemechanismus scheinen nach Frankenburger[344]) Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit nur wenig geeignet, weil die Adsorption des entstehenden NH_3 am Katalysator (insbesondere bei höheren Drucken) unübersichtliche Verhältnisse schafft.

Zerfall von NH_3. Für die theoretische Ausdeutung viel besser geeignet sind Geschwindigkeitsmessungen über den NH_3-Zerfall. Diese sind z. T. statisch (mit abgeschlossenem Gasraum), z. T. dynamisch (in strömendem Gas) ausgeführt worden.

Bei den statischen Versuchen hat man zum größten Teil nicht mit Eisen, sondern mit Quarz, Pt, Os, Mo, W oder Cu gearbeitet (Literatur bei [344])). Sie führten nicht zu einheitlichen Ergebnissen: Die Reaktion verlief z. T. nach der ersten, z. T. nach der nullten Ordnung; die berechneten Aktivierungswärmen schwankten in weiten Grenzen, und bald wurde eine Hemmung durch H_2 (auch N_2) festgestellt, bald nicht. An Eisen haben Perman, Atkinson[68a]) zwischen 700 und 1100° ungefähr monomolekularen Verlauf gefunden, während Zawadzki, Modrzejewski[314c]) nullte Ordnung und Hemmung durch H_2 feststellten. Kunsman[215, 241]) hat vergleichende Messungen an verschiedenen Katalysatoren ausgeführt; die Ergebnisse — Halbwertszeiten des Zerfalls gegen 1/T — in Fig. B 165 lassen die Überlegenheit des Eisen- und besonders des mit Al_2O_3-

Literatur S. B 745.

K_2O aktivierten Eisenkontaktes erkennen. An diesem ergab sich eine Reaktionsordnung zwischen 0 und 1, wobei H_2 (nicht aber N_2) hemmend wirkte. In einer späteren Arbeit von Kunsman, Lamar, Deming[265]) wurde am Eisenkatalysator mit 1% Al_2O_3 und 0,3% K_2O die Aktivierungswärme 45,8 kcal, am Katalysator mit 2% Al_2O_3, 0,3% K_2O und 3,6% Mo eine solche von 41,6 kcal gefunden.

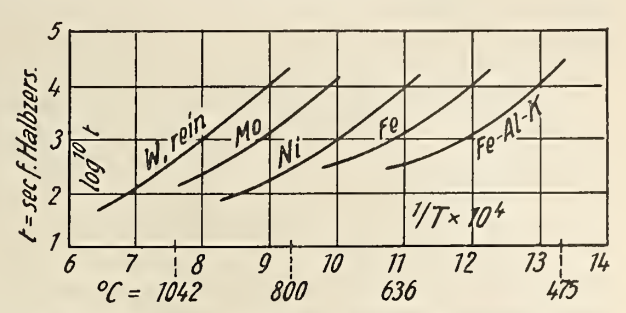


Fig. B 165. Zerfall von NH_3 an verschiedenen Katalysatoren[215, 241])

Dynamische Versuche über den NH_3-Zerfall an Eisen bei 700° von Elöd, Banholzer[176]) ergaben Abnahme des Zerfalls mit steigender Strömungsgeschwindigkeit; während N_2 nichts ändert, wird durch H_2 die Zersetzung stark herabgesetzt. Die Zerfallsverhältnisse bis etwa 450° aufwärts sind von Mittasch, Kuß, Emert[212]) untersucht worden. Es zeigte sich, daß eine Reaktion an reinem Eisen bei etwa 200°, an Al_2O_3-haltigem Eisen bei etwa 100° beginnt; an jenem wird bis 350°, an diesem bis 250° nur reiner H_2 abgegeben; es findet also unter diesen Verhältnissen N-Aufnahme statt, die bei etwa 400° bis zur Bildung von Fe_2N getrieben werden kann; erst wenn das Eisen weitgehend mit Stickstoff beladen ist, erfolgt katalytische Spaltung des NH_3. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist bei 360° vom Druck (15—600 mm Hg) und von der Strömungsgeschwindigkeit (4—133 cm^3/Min.) unabhängig, also nullmolekular; sie stimmt bei 350—400° mit der Zerfallsgeschwindigkeit des Eisennitrides quantitativ überein, woraus sich ergibt, daß diese — als der langsamste Vorgang — auch die Zerfallsgeschwindigkeit des NH_3 bestimmt.

Die hier gefundene Druckunabhängigkeit des Zerfalls ist nach Winter[291]) darauf zurückzuführen, daß unter den herrschenden Bedingungen (hoher NH_3-Teildruck) die Katalysatoroberfläche stets mit Eisennitrid gesättigt war; bei den Versuchen, die Winter selbst mit NH_3-H_2-Gemischen zwischen 492 und 716° bei 1 Atm. Gesamtdruck ausführte, war dagegen keine Sättigung vorhanden, weil neben der „Nitrierung" durch NH_3 die „Denitrierung" durch H_2 ($Fe_2N + 1{,}5\,H_2 \rightleftarrows 2\,Fe + NH_3$) einherlief, so daß die Zerfallsgeschwindigkeit angenähert durch $-dp_{NH_3}/dt = kp_{NH_3}/p_{H_2}^{1,5}$ dargestellt wird; der auch anderweitig bemerkte hemmende Einfluß des H_2 wäre also auf NH_3-Bildung aus Nitrid zurückzuführen.

Die Reaktionsfolge (* bezeichnet die an der Oberfläche adsorbierten Teilchen):

1) $NH_3 \rightleftarrows NH_3^*$ 2) $NH_3^* \rightleftarrows N^* + 3\,H^*$ 3) $N^* \rightarrow N$ 4) $2\,N \rightarrow N_2$

stände mit der empirischen Geschwindigkeitsgleichung im Einklang, wenn die Vorgänge 1) 2) 4) viel schneller als 3) verlaufen. Da Vorgang 3) („Verdampfung" des adsorptiv gebundenen N) aber mit der Abspaltung des Nitridstickstoffs wesensgleich ist, so stimmt die Auffassung von Winter mit der von Mittasch überein. Ebenso finden Emmett, Brunauer[348]), daß die Geschwindigkeit des NH_3-Zerfalls durch die der N_2-Desorption bestimmt wird, für welche die Aktivierungswärme 49—57 kcal beträgt. Es wird auch von Winter angenommen, daß das Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche sich ins Innere

Literatur S. B 745.

des Katalysators durch Diffusion fortpflanzt, so daß dort das Gleichgewicht NH_3 (gelöst) ⇄ N (gelöst) + 3 H (gelöst) besteht. Die (scheinbare) Aktivierungswärme ergibt sich aus den Winterschen Versuchen zwischen 492 und 524° zu 54,0 kcal, zwischen 662 und 702° zu 51,0 kcal (am Al_2O_3-Fe-Katalysator); diese Zahlen weichen von den mitgeteilten Kunsmanschen Werten nicht allzuweit ab.

Während bei den bisher beschriebenen Versuchen die im Gase auftretende NH_3-Verminderung verfolgt wurde, haben Engelhardt, Wagner[315]) durch Leitfähigkeitsmessungen an einem als Katalysator dienenden Eisenblech von 0,01 mm Dicke die im Eisen stattfindende Konzentrationsänderungen des Stickstoffs bestimmt. Indem sie bei 490 und 560° über den wenig wirksamen Katalysator NH_3-H_2-Gemische (4,2 und 11,6% NH_3) leiteten, konnten sie die Geschwindigkeit der Nitrierung ermitteln, während die Geschwindigkeit der Denitrierung sich beim Überleiten von H_2 über das vorher nitrierte Eisenblech ergab. In keinem Falle ließ man das Eisen mehr als 0,4% N aufnehmen, so daß nur feste Lösungen, aber keine selbständigen Nitridphasen auftraten (vgl. unten).

Auf diese Weise war es möglich, die Vorgänge des NH_3-Zerfalls teilweise zu trennen. Es ergab sich, daß die Änderung der N-Konzentration im Eisen sowohl bei Nitrierung wie bei Denitrierung monomolekular erfolgt. Da die Diffusionsvorgänge schnell verlaufen, so sind die an der Oberfläche sich vollziehenden Reaktionen zeitbestimmend. Die Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit, in denen auch die Teildrucke von NH_3 und H_2 auftreten, bieten die folgende Deutungsmöglichkeit (* bedeutet adsorbiert, ** gelöst in α-Fe):

$$\left.\begin{array}{ll} 1) & NH_3 \rightleftarrows NH_3^* \\ 2) & H_2 \rightleftarrows 2H^* \\ 3) & NH_3^* \rightleftarrows NH_2^* + H^* \end{array}\right\} \text{Momentane Gleichgewichtseinstellung}$$

$$4)\ NH_2^* \rightleftarrows NH^* + H^* \quad \text{oder} \quad 6)\ NH_2^* \rightleftarrows N^{**} + 2H^*$$

$$5)\ NH^* \rightleftarrows N^{**} + H^* \quad \text{oder} \quad 7)\ NH_2^* \rightleftarrows N^{**} + H_2$$

Langsam und daher geschwindigkeitsbestimmend soll Vorgang 4) (oder 6) oder 7)) sein.

Untersuchungen über die Zerfalls- und Reduktionsgeschwindigkeit von Eisennitriden sind auch von Emmett, Love[358]) ausgeführt worden.

Einzelvorgänge am Katalysator

Aufnahme von N durch kompaktes Eisen; System Fe-N

Das allgemeine Verhalten von Stickstoff gegen Eisen wird ausführlich in Teil A bei Eisennitrid behandelt.

Durch Einwirkung von freiem N_2 auf kompaktes oder pulveriges Fe wird ein definiertes Eisennitrid nicht erhalten. Dagegen scheint es nicht zweifelhaft, daß (besonders im Gebiet des γ-Fe) Stickstoff von Eisen in fester Lösung aufgenommen wird. Für den Temperaturbereich, der für die katalytische Ammoniakbildung in Frage kommt (etwa 500—700°), lauten die Angaben widerspruchsvoll. Während Stahlschmidt[36]), Fowler[52]) (180—470°), Sieverts[294]) (bis 750°), bei Atmosphärendruck, sowie Baur, Voermann[69]) (600°, 14 Atm.) und Maxted[125]) (400—750°, 100 Atm.) keine Stickstoffaufnahme fanden, konnten Briegleb, Geuther[35]), Wolfram[117]) (pyrophores Metall, 210°), Moldenhauer, Gröbe[119]) (450°), Gray, Thompson[322, 323]) (500—1100°) und Tammann[140]) Bindung von N_2 feststellen. Sieht man von einer durch Fremdstoffe vorgetäuschten Stickstoffaufnahme ab, so konnte der Widerspruch durch Annahme einer undurchlässigen Nitridhaut[140, 322]), durch sehr geringe Reaktionsgeschwindig-

Literatur S. B 745.

keit[267]) oder nach Frankenburger, Andrussow, Dürr[213]) auch dadurch erklärt werden, daß nur besonders „aktive" Eisenteilchen (s. S. B 720) N_2 binden (vgl. Emmett, Brunauer[348])). Jedenfalls ist nach allen Angaben in dem fraglichen Temperaturgebiet nur eine geringe N_2-Aufnahme, nicht aber Bildung eines Nitrides möglich. Hiermit stimmen auch überein die Berechnungen des Dissoziationsdruckes von Eisennitriden aus Messungen des Gleichgewichtes: $2x\,Fe + 2NH_3 \rightleftarrows 2\,Fe_xN + 3H_2$ von Noyes, Smith[131]) und Emmett, Hendricks, Brunauer[305]), die so hohe Drucke lieferten, daß selbst die Bildung fester Nitridlösungen in Eisen nur in beschränktem Umfange möglich schien.

Ausgedehnte röntgenographische Untersuchungen von Brill[145, 210]), Hägg[234, 239, 277]) und Eisenhut, Kaupp[268]) sowie Gleichgewichtsbestimmungen von Lehrer[267]), Brunauer und Mitarbeitern[293]) zur Aufklärung des Zustandsdiagrammes Fe-N haben nun übereinstimmend ergeben, daß α-Fe bis höchstens 0,42% N in fester Lösung aufnehmen kann, während mit γ-Fe (oberhalb 590°) viel N-reichere Mischkristalle (γ-Phase) entstehen; überdies tritt noch eine γ'-Phase (Fe_4N) und eine ε-Phase (mit 6—11% N) auf; allerdings sind alle diese Produkte nicht unmittelbar aus Fe und N_2, sondern nur mit Hilfe von NH_3 gewonnen worden. Lehrer leitete aber aus seinen Versuchen ab, daß unter den normalen Bedingungen der katalysierten NH_3-Bildung zwar die γ'- und ε-Phase aus Fe und N_2 sich nicht bilden können, wohl aber feste Lösungen des Stickstoffs mit α- und γ-Fe, die ja auch tatsächlich mehrfach beobachtet wurden. Angaben über Zerfalls- und Reduktionsgeschwindigkeit der Eisennitride bei Emmett, Love[358]).

Aufnahme von H durch Eisen

Für die Adsorption von H_2 an Eisen fanden Dew, Taylor[191]):

Temp. °C:	0	110	218	305
cm^3 H_2/1 g Fe:	0,0074	0,0028	0,0195	0,0116

An aktiviertem Eisen kann die Adsorption in verschiedener Weise je nach Temperatur verlaufen (Harkness, Emmett[365])).

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen (vgl. z. B. Sieverts, Hagen[294]), Benton, White[320])) ist schon bei etwa 200° merklich und steigert sich mit der Temperatur. Nähere Angaben darüber in Teil A 75, 326, sowie bei Eisen-Wasserstoff. Nach Rupp[257, 279]), wird Wasserstoff an der Oberfläche regelmäßig in das Eisengitter eingebaut.

Aufnahme von H_2 und N_2 durch atomdisperses Eisen

Die geringe Reaktionsfähigkeit des freien Stickstoffes mit kompaktem oder feinverteiltem Eisen einerseits, die Beständigkeit der aus NH_3 und Eisen herstellbaren Nitride und festen Fe-N-Lösungen andererseits gaben Veranlassung zu der Annahme, daß bei katalytischer Wirkung des Fe die primäre Bindung des N an „aktiven Stellen" der Oberfläche erfolge, die (nach den S. B 720 mitgeteilten Meinungen) energetisch und strukturell sich dem Verhalten des freien Eisenatoms nähern. Aus dem für aktive Stellen geschätzten Energieüberschuß (etwa 12 kcal s. S. B 720) berechnete Frankenburger[344]), daß an diesen bereits mit freiem Stickstoff von etwa 1 Atm. Nitridbildung eintreten könne. Zur Prüfung dieser Arbeitshypothese untersuchten Frankenburger, Mayrhofer, Schwamberger[240, 292]) das Verhalten von atomdispersem Eisen gegen N_2 und H_2. Ein elektrisch geheizter Eisendraht wurde in einem von außen stark gekühlten Gefäß,

46*

das N_2 oder H_2 von geringem Druck enthielt, verdampft; das Metall schlug sich auf der Gefäßwand als Spiegel nieder, und in Gegenwart von H_2 trat Druckabfall ein, der der Bindung von H_2 an Fe zuzuschreiben war. Wenn sich gleichzeitig mit dem verdampften Eisen ein anderer indifferenter Stoff (H_2O, NaCl) als „Störsubstanz" niederschlug, der die Dispersität des Metalles erhöhte, sank das Verhältnis Fe/H_2 von etwa 6 auf 1. Bei Edelgasen trat eine Bindung nicht ein; sie konnte auch bei Stickstoff zuerst[240]) nicht gefunden werden, wurde aber erkennbar, wenn das Eisen in sehr viel NaCl eingebettet, also äußerst fein verteilt war. Die Fig. B 166 zeigt die Änderung von Fe/Gebundenes Gas mit NaCl/Fe; bei den Versuchen mit H_2 war die Gefäßwand auf -195^0, bei N_2 auf -75^0 gekühlt. Als Grenzwert für Fe/H_2 ist etwa $^1/_6$, für Fe/N_2 etwa $^1/_3$ anzunehmen. Die Bindung des Gases in der an der Gefäßwand niedergeschlagenen Fe-NaCl-Schicht ist aber nur sehr locker, denn bereits bei Raumtemperatur wird das gesamte Gas wieder abgegeben. Die Deutung dieser von Müller, Schwabe[318]) bestätigten Versuche (vgl. auch Dobytschin, Frost[363]) und Müller, Schwabe[364])) ist nicht ganz sicher. Während zuerst von Frankenburger und Mitarbeitern[240]) angenommen wurde, daß die Gasbindung durch das atomdisperse Eisen stattfindet, lassen die späteren Beobachtungen[292]) diese Auffassung nicht mehr als feststehend erscheinen, da auch mit einer Gasbindung durch das System Fe+NaCl zu rechnen ist. Aber auch wenn wirklich nur das Eisen die Gase unter den gewählten Umständen bindet, so können nach Frankenburger[344]) die „Adsorptionskomplexe" ($Fe(N_2)$), nur als Vorstufe der eigentlichen katalytischen Zwischenverbindungen betrachtet werden. Weitere Versuche von Benton, White[320]) und Frankenburger, Hodler[321]) (besonders an entgastem W) lassen nämlich erkennen[344]), daß an sehr gut gereinigten Metallflächen N_2 und H_2 bei tiefen Temperaturen anders aufgenommen werden als bei höheren Temperaturen. H_2 und N_2 werden unterhalb -10^0 nur locker und völlig umkehrbar adsorbiert; bei höherer Temperatur findet aber langsam eine festere („aktivierte") Bindung an das Metall statt, und das so entstehende Hydrid zerfällt erst bei 100^0, das Nitrid erst oberhalb 600^0. Die katalytische Wirkung geht nicht dem Adsorptionsvermögen parallel, sondern der nicht umkehrbaren Gasbindung, die der Bildung von Hydriden oder Nitriden gleichzusetzen ist (vgl. Harkness, Emmett[365])).

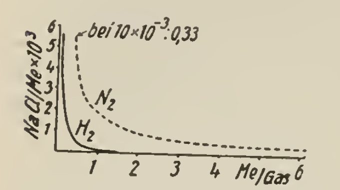


Fig. B 166. Bindung von H_2 oder N_2 durch atomdisperses Fe in NaCl[240, 292])

Von Rupp[257, 279]) ist die Elektronenbeugung an Eisenoberflächen nach aufeinanderfolgender Behandlung mit N_2 und H_2 untersucht worden. H wird regelmäßig in das Fe-Gitter eingebaut und reagiert sofort mit zutretendem N_2; auch bei umgekehrter Reihenfolge der Gase findet Reaktion statt.

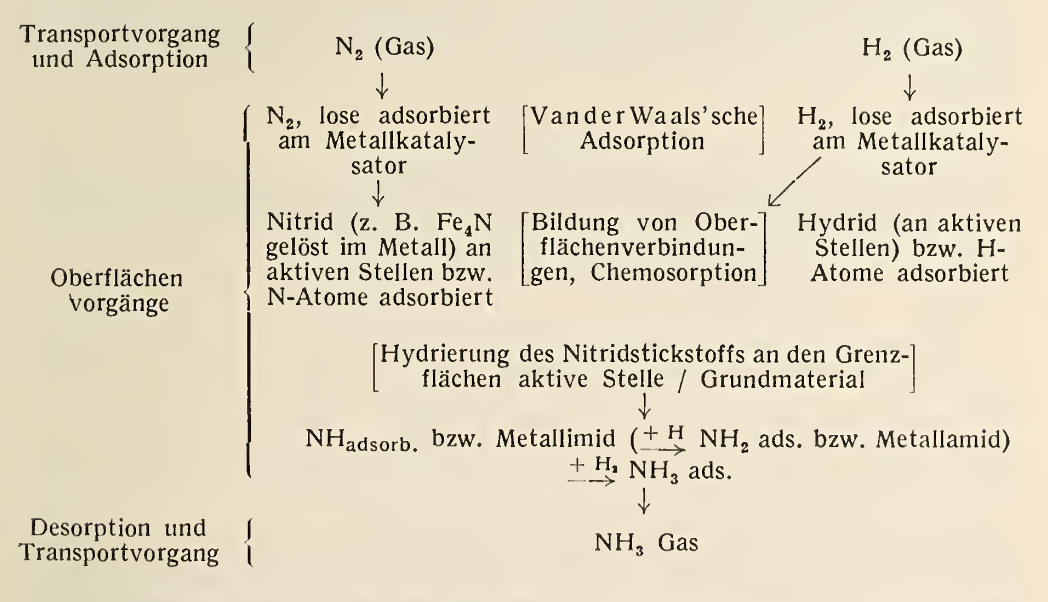
Reaktionsmechanismus

Abgesehen von den unter dem Einfluß elektrischer Entladungen sich vollziehenden Reaktionen (vgl. z. B. Tiede, Hey[343]), Dixon, Steiner[290]), weitere sehr umfangreiche Literatur bei [344])) ist eine unmittelbare Vereinigung von N_2- und H_2-Molekeln zu NH_3 im Gasraum ohne Katalysator bisher nicht beobachtet worden. Während aktiver Stickstoff durch H_2 zu NH_3 hydriert werden kann, findet eine Reaktion zwischen aktivem H und N_2-Molekeln nicht statt. Die Dissoziationswärme von H_2 wird zu rund 100 kcal, die des N_2 zu rund 210 kcal

Literatur S. B 745.

angenommen. Es wäre zur unmittelbaren Vereinigung von N_2 und H_2 also jedenfalls eine erhebliche Aktivierungswärme notwendig. Frankenburger[344]) hat berechnet, daß bei Annahme einer Aktivierungswärme von etwa 55 kcal in einem N_2-H_2-Gemisch bei 800° abs. und 300 Atm. im Gasraum ein Umsatz von etwa 1‰ in 10 Minuten eintreten könnte. Nach dieser Sachlage nimmt Frankenburger an, daß ein Katalysator der NH_3-Bildung, die offenbar hohe Aktivierungswärme nicht in Teilbeträgen zuführt, sondern daß er neue Reaktionswege eröffnet, die an und für sich eine geringere Aktivierungswärme erfordern, welche überdies noch in Stufen aufgenommen wird (zur Theorie vgl. Polanyi u. a.[327, 328, 329, 330])).

Daß die NH_3-Bildung am Katalysator sich aus einer Reihe von Elementarreaktionen zusammensetzt, die mit der Adsorption der Gase beginnen, wird ganz allgemein angenommen (vgl. z. B. Emmett[278])); über Zahl und Wesen der einzelnen Elementarreaktionen gehen die Meinungen auseinander. Zur Ermittlung von Art und Geschwindigkeit der Einzelvorgänge haben besonders die kinetischen Untersuchungen über den NH_3-Zerfall an Katalysatoren beigetragen, und bei deren Wiedergabe sind auch bereits die aus den Versuchen abgeleiteten Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus angegeben worden. Auf eine vergleichende Besprechung der verschiedenen Auffassungen muß hier verzichtet werden, weil die experimentellen Grundlagen noch nicht hinreichend sicher sind, und weil außer dem Eisen auch das Verhalten der übrigen Katalysatoren herangezogen werden müßte. Es wird genügen, wenn hier ein Reaktionsschema mitgeteilt wird, das Frankenburger[344]) unter Berücksichtigung aller theoretischen und experimentellen Gesichtspunkte für das zur Zeit wahrscheinlichste hält.



Die Begründung für diese Auffassung ist zum größten Teil in den früheren Angaben enthalten; wegen der Einzelheiten findet man bei Frankenburger[344]) näheren Aufschluß; vgl. auch Kröger[335, 346]).

Gedye, Rideal[338]) haben bei 437° und hoher Gasgeschwindigkeit mit dem gewöhnlichen Al_2O_3-Eisenkatalysator bis zu 4% Hydrazin gefunden, was vielleicht für die Deutung des Reaktionsmechanismus von Bedeutung ist.

Literatur S. B 745.

Oxydation von Ammoniak

Die Bildung von Stickoxyden beim Durchgang eines NH_3-Luftgemisches durch ein glühendes Porzellanrohr — auch in Gegenwart von Platin — hat zuerst Kuhlmann[17a]) beobachtet. Schönbein[23]) fand dann, daß auch erhitztes Eisen (oder Kupfer) in einem NH_3-Luftgemisch Nitritbildung hervorruft.

Fe_2O_3-Katalysator. Nachdem die Ammoniakoxydation am Platinkontakt schon durchgebildet war (s. ds. Hdb., III, 3, 67), begann man die Oxydation am Eisenoxyd näher zu untersuchen. Meneghini[114]) stellte fest, daß die Reaktion erst bei etwa 500° merklich wird; er erhielt mit Kiesabbrand bei 525° und 650° bereits erhebliche Oxydation. Reinders, Cats[113]) fanden als günstigsten Katalysator ein oxydiertes Eisendrahtnetz; Fe_2O_3 auf Glas oder Asbest wirkten schlechter. Bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten erhielten sie mit Eintrittsgasen von 2,5—4% NH_3 (Mittel 3,4%) zwischen 500 und 700° steigende Ausbeuten; ein Optimum liegt bei 650—700°, also etwa 100° höher als am Platin. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Gasgeschwindigkeit (v) ergibt sich aus Tab. 9 (nach Umrechnung von Neumann, Rose[133])).

Tabelle 9

Oxydation von NH_3 an oxydiertem Eisendrahtnetz bei 700° nach[113])
(Vom angewandten NH_3 sind A Vol.-% zu NO, B Vol.-% zu N_2 oxydiert)

v l/St =	2	2,5	7,5	24	31	44,5	68	77	100
A (NO) =	16,7	25,4	48,8	66,0	73,8	74,9	78,0	70,3	50,7
B (N_2) =	73,3	72,9	48,1	30,9	22,9	21,3	18,3	22,7	33,9

Es tritt also auch ein Optimum der Gasgeschwindigkeit auf. Ganz ähnliche Verhältnisse fanden Neumann, Rose[133]); ihr Katalysator war Fe_2O_3, das durch Glühen eines mit NH_3 gefällten $Fe(OH)_3$ hergestellt war; Bimstein als Träger ist nicht günstig. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 10, linke Hälfte, zusammengestellt.

Tabelle 10

Oxydation von NH_3 an verschiedenen Kontakten bei wechselnder Temp.[133])
(Das Ausgangsgas enthielt 9—9,9 Vol.-% NH_3; Gasgeschwindigkeit 22 l/Std.)

X	Vom angewandten NH_3 sind in X (Sp. 1) übergeführt (in %): mit Eisenoxyd bei				mit Eisenoxyd + 3—4% Bi_2O_3 bei			
	500°	600°	700°	800°	500°	600°	700°	800°
NH_3	11,7	3	0	0	6,2	0	0	0
N_2O_3	57,4	78	83	70	76,8	89,5	85	74
NO_2	11,7	9	5	9	10,9	5,4	8	12
N_2	19,2	10	11	21	6,1	5,1	7	14

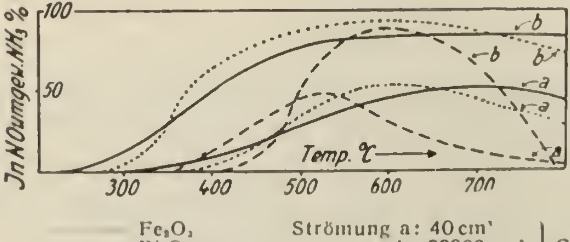


Fig. B 167. NH_3-oxydation im Gemisch: Luft: NH_3 = 92:8 bei verschiedenen Verweilzeiten und verschiedenen Katalysatoren.

——— Fe_2O_3 — — — Bi_2O_3 · · · · · $Fe_2O_3 + Bi_2O_3$

Strömung a: 40 cm³, b: 32000 cm³ Gasgemisch/St für 1 cm³ Kontaktraum

Literatur S. B 745.

Die Abhängigkeit der Ausbeute (% des in NO verwandelten NH_3) von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit ist auch aus Fig. B 167 nach Mittasch[281]) zu erkennen, die die angeführten Ergebnisse bestätigt. Vgl. auch Zawadzki, Wolmer[141]).

Mischkatalysatoren. Ein Zusatz von Bi_2O_3 zum Fe_2O_3 erhöht nach einem Patent der Bad. A. S. F[122a]) dessen Wirkung beträchtlich, wie aus Fig. B 167 nach Mittasch[281]) hervorgeht; es wird insbesondere die Temperatur der maximalen Ausbeute um etwa 100° herabgesetzt und die Ausbeute erhöht. Dasselbe zeigen auch Versuche von Neumann, Rose[133]), die im rechten Teil von Tab. 10 zu finden sind. Den Einfluß der Gasgeschwindigkeit v und der daraus berechneten Berührungszeit (B = freier Raum des Katalysators/v in sec.) erkennt man aus Tab. 11 von Uchida[188a]).

Tabelle 11

Ausbeute A (Oxydiertes NH_3 in %) bei 578 ± 3° C bei verschiedenen Berührungszeiten (B); Eisen-Wismutoxyd-Kontakt[188a]).

v cm^3 (0°, 760)/Min. :	520	680	1200	1940	2460	3070
Berührungszeit B sec.:	0,094	0,073	0,041	0,025	0,020	0,016
Ausbeute A % :	90,2	92,1	95,2	99,2	96,5	91,6

Die erniedrigte Reaktionstemperatur beim Bi_2O_3-haltigen Katalysator verzögert oder verhindert ungünstige Sinterungserscheinungen. Die Ursache der fördernden Wirkung des Bi_2O_3-Zusatzes sieht Mittasch[281]) in einer Reaktionsablenkung.

Zusätze von CuO, CeO_2 oder ThO_2 in Mengen von 3—4% vermindern — im Gegensatz zu Bi_2O_3 — die Brauchbarkeit des Fe_2O_3-Kontaktes, wie aus Tab. 12 von Neumann, Rose[133]) im Vergleich zu Tab. 10 und 11 zu erkennen ist.

Tabelle 12

Oxydation von NH_3 an Fe_2O_3 mit Zusätzen von CuO, CeO_2, ThO_2 nach[133])

Katalysator	Temp.-Optimum °C	Von 100 Vol. NH_3 sind oxydiert zu NO	unzersetzt	zu N_2 zersetzt
Fe_2O_3 + CuO	550	53,1	7,1	39,8
Fe_2O_3 + CeO_2	610	36,7	8,0	55,3
Fe_2O_3 + ThO_2	585	52,1	—	47,9

Eine größere Zahl von Mischkatalysatoren sind von Maxted[124]) untersucht worden. Gearbeitet wurde mit einem Gas aus 1 Vol. NH_3 und 10 Vol. Luft bei 700°. Genaue Zusammensetzungen der Katalysatoren sind nicht angegeben; die Ergebnisse sieht man in Fig. B 168. Auch hier erweist sich Wismut am günstigsten, aber auch ThO_2, CeO_2 und CuO stehen ihm nur wenig nach (vgl. dagegen Tab. 12).

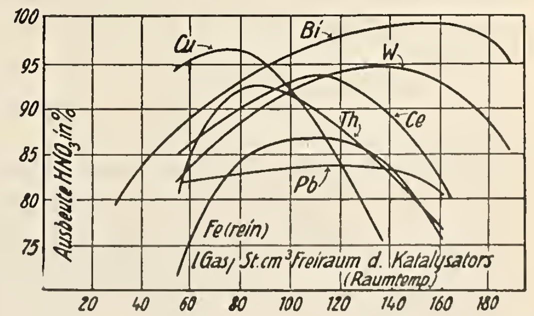


Fig. B 168. Oxydation von NH_3 an verschiedenen Eisen-Mischkatalysatoren[124])

Literatur S. B 745.

Während die bisher angeführten Katalysatoren von etwa 500° ab außer NO und N_2 nur gelegentlich N_2O in geringen Mengen lieferten, fand v. Nagel[272]) in MnO_2 und MnO_2-Fe_2O_3-Bi_2O_3-Gemischen Katalysatoren, die schon bei viel niedrigerer Temperatur wirksam sind, dann aber vorwiegend N_2O erzeugen, dessen Bildung für die Praxis schädlich, für die Theorie des Oxydationsverlaufes aber wichtig ist. Die Fig. B 169 zeigt für ein NH_3-Luftgemisch mit 1% NH_3, die

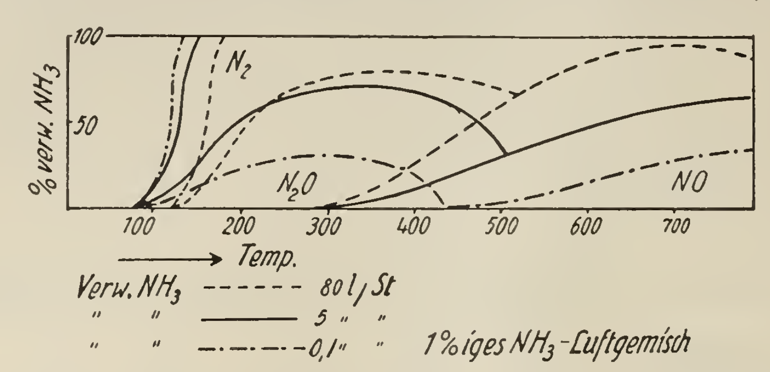


Fig. B 169. Oxydation von NH_3 zu N_2, N_2O und NO an Mischkatalysatoren[272])

bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten entstehenden Mengen der Umwandlungsprodukte. Die N_2O-Bildung ist demnach durchaus auf niedrige Temperatur beschränkt.

Reaktionsmechanismus. Übereinstimmung fast aller Autoren besteht darüber, daß die Bruttogleichungen, die die Oxydation von NH_3 zu NO, N_2 und N_2O zum Ausdruck bringen, dem wirklichen Reaktionsverlauf nicht entsprechen. Auf Grund der Untersuchungen am Platinkontakt haben Bodenstein[189, 237, 273]) und Andrussow[177, 178, 197, 198, 199, 217]) als primäres Oxydationsprodukt das Nitroxyl, NOH (vgl. ds. Hdb. III, 3, 122) angenommen, während Raschig[126, 150, 201, 218]) wie auch K. A. Hofmann und Mitarbeiter[179, 202, 244, 245]) die primäre Bildung von Imid, NH, für wahrscheinlich halten. Nachdem v. Nagel[272]) die reichliche N_2O-Bildung bei tiefen Temperaturen nachgewiesen hatte, hält er im Anschluß an die erwähnten Auffassungen die folgenden Reaktionswege für möglich:

I. Primärprodukt: HNO

$$NH_3 + O_2 = HNO + H_2O \quad (1)$$
$$2\,HNO \rightarrow N_2O + H_2O \text{ (tiefe Temp.)} \quad (2a)$$
$$\left.\begin{array}{l} 2\,HNO + 0{,}5\,O_2 \rightarrow 2\,NO + H_2O \\ 2\,HNO + 2\,O_2 \rightarrow 2\,HNO_3 \\ (H_2O + 2\,NO_2 + 0{,}5\,O_2) \end{array}\right\} \text{(höhere Temp.)} \quad (2b)$$
$$HNO + NH_3 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O + H_2 \quad (2c)$$

II. Primärprodukt: NH

$$2\,NH_3 + O_2 = 2\,NH + 2\,H_2O \quad (1)$$
$$2\,NH \rightarrow N_2 + H_2 \quad (2a)$$
$$2\,NH + O_2 \rightarrow 2\,HNO \quad (2b)$$

und weiter wie bei I.

Natürlich lassen sich auch noch andere ähnliche Reaktionsmöglichkeiten angeben, doch ist zur Zeit eine Entscheidung nicht zu treffen.

Nach Uchida[188a]) läßt sich die Abhängigkeit der entstehenden Reaktionsprodukte von der Gasgeschwindigkeit (Berührungsdauer), insbesondere das Maximum deuten unter der Annahme, daß die Reaktion: $4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O$ viel schneller verläuft als $2\,NO = N_2 + O_2$, während die Reaktion $4\,NH_3 + 6\,NO = 5\,N_2 + 6\,H_2O$ ganz zu vernachlässigen ist.

Literatur S. B 745.

Die katalytische Zersetzung von NO an glühendem Eisendraht ist von Buff, Hofmann[32]), an Fe_2O_3 von Uchida[195]) untersucht worden; vielleicht spielen auch beim Zerfall von HNO_3 an glühendem Eisen (Milner[1, 2, 3])) katalytische Vorgänge eine Rolle.

Oxydation von gelöstem Ammoniak

Die vielfach untersuchte Oxydation von NH_3-Lösung durch Sauerstoff zu Nitrit (Nitrat) (vgl. ds. Hdb. III, 3, 67) geht langsam auch in Gegenwart von Eisen und Eisenoxyd vor sich, wie Kappel[43]), N. Smith[83]) sowie Sestini[68, 78]) zeigen konnten.

Oxydation von Cyanwasserstoff

Die Verbrennung von HCN ist der NH_3-Verbrennung in ihren technischen Zielen und in ihrem Ablauf ähnlich; sie ist sowohl am Platin wie am Fe_2O_3 und anderen oxydischen Kontakten ziemlich ausführlich untersucht worden. Für die Verbrennung von 1 Vol. HCN zu H_2O, CO_2, NO sind 1,7 Vol. O_2 erforderlich; ein Gemisch von 10,7% HCN + 89,3% Luft enthält also gerade den ausreichenden Sauerstoff. Bei Gemischen mit 14—15% HCN treten am Kontakt Zündungen (Explosionen) ein, bei Gemischen mit etwa 30% HCN ist dies nicht mehr der Fall; es erfolgt dann nach Hara, Sinozaki[163, 183]) und Neumann, Manke[253]) Oxydation zu Cyansäure, HCNO, die sich zu festen Gemischen von Cyanursäure $(HCNO)_3$ und Cyamelid $(HCNO)_n$ polymerisiert, zum kleinen Teil — infolge Verseifung — auch NH_4OCN und daraus $CO(NH_2)_2$ liefert.

Fe_2O_3-Katalysator. Wehrheim[101]) und später Zawadzki, Wolmer[141]) zeigten, daß man an Fe_2O_3 zwischen 400 und 800° zu recht erheblichen Stickoxydausbeuten kommen kann. Hara, Sinozaki[163, 183]) fanden, daß ein bei 120° getrocknetes $Fe(OH)_3$ bei mehrfacher Benutzung sehr veränderliche katalytische Wirkungen zeigt (Sinterung); wenn das Oxyd in einem HCN-Luftgemisch (30% HCN) 30—40 Min. auf 500—700° erhitzt (aktiviert) wurde, wobei es wahrscheinlich in Fe_3O_4 überging, blieb die Wirkung konstant. Mit diesem aktivierten Oxyd sind die Versuche in Tab. 13, I durchgeführt, sie lassen ein Temperatur-

Tabelle 13

Stickoxydausbeute (S) bei Verbrennung von HCN

K = Katalysator; HCN (A) = % HCN im Ausgangsgas; v = Gasgeschwindigkeit in cm^3/Min. cm^2. — Da nur bei den mit * bezeichneten Versuchen wenige % HCN im Endgas auftraten, ist der in N_2 verwandelte Anteil des HCN = (100 — S) %.

I. Versuche von Hara, Sinozaki[183]) (Auszug)

HCN (A) überall: 5—6%

K →	Fe_2O_3 (aktiviert)			Fe_2O_3 mit Bi_2O_3-Zusatz 5%	15%	15%	30%	
v →	300	550	790	500	~500	820	510	
Temp. ↓	Ausbeute (S) an Stickoxyden							
500° C	55,3	69,2	72,3	72,5	80,1	86,9†	80,4	† bei 600°
700° C	71,8	77,1	77,6	88,5	86,3	92,4	89,9	
800° C	—	71,2	48,9	86,0	—	—	—	

Literatur S. B 745.

II. Versuche von Neumann, Manke[253]) (Auszug).

K →	Reines Eisenoxyd				Fe_2O_3 + 5% Bi_2O_3				Fe_2O_3 + 10% K_2O
HCN(A) →	5,9	5,7	5,1	5,1	6,0	5,9	6,2	6,1	4,9
v →	338	548	757	969	333	550	776	985	965
Temp. ↓	Ausbeute (S) an Stickoxyden								
500	37,3*	41,8*	51,0*	59,0*	55,3*	57,0*	60,4*	63,5*	55,6
600	52,4	55,6	64,6*	72,9*	75,4	78,3	82,3	81,6	62,7
700	56,6	63,8	72,7	79,0	84,6	87,9	88,6	90,8	66,3
800	60,1	67,3	78,1	84,2	79,9	86,4	87,0	86,4	70,5
900	62,5	69,5	80,3	85,4	71,2	78,2	80,4	81,3	71,3
1000	58,4	64,2	77,4	82,3	59,7	67,2	70,6	71,2	67,8

optimum bei ~700° erkennen. Ganz ähnlich wie bei Hara, Sinozaki haben auch Neumann, Manke[253]) gearbeitet; ihr Katalysator war ein schwach geglühtes Oxyd aus gefälltem $Fe(OH)_3$. Die in Tab. 13, II zusammengestellten Versuchsergebnisse liegen — wahrscheinlich wegen des Katalysators — cet. par. niedriger als die von Hara, Sinozaki; wenn aber Temperatur (Optimum 900°) und Gasgeschwindigkeit hinreichend gesteigert werden, lassen sich beträchtliche Ausbeuten erreichen.

Mischkatalysatoren. Die bei der NH_3-Verbrennung sehr wirksame Aktivierung des Katalysators durch Bi_2O_3 tritt auch hier deutlich in Erscheinung. Aus den Versuchen von Neumann, Manke[253]) (Tab. 13, II) sieht man überall starke Ausbeutesteigerungen am wismuthaltigen Katalysator, gleichzeitig ist das Temperaturoptimum von 900° auf 700° erniedrigt. Die Ergebnisse von Hara, Sinozaki (Tab. 13, I) lassen erkennen, daß höhere Wismutzusätze am Gesamtbild nicht viel ändern. Neumann, Manke[253]) haben auch einen Mischkatalysator von Fe_2O_3 mit 10% K_2O untersucht. Ihre Messungen sind mit ähnlichen Strömungsgeschwindigkeiten wie in den übrigen Fällen ausgeführt; die Tab. 13, II enthält aber nur die Ergebnisse für die höchste Gasgeschwindigkeit. Man erkennt aus ihnen eine erhebliche Verschlechterung der Ausbeuten, die auch in den anderen Fällen eintritt. HCN wird vom Katalysator nicht gebunden.

Reaktionsmechanismus. Bei Verbrennung von HCN mit Luftüberschuß tritt außer H_2O, N_2 (sehr wenig NH_3) und Stickoxyden nach Hara, Sinozaki[163, 183]) und Neumann, Manke[253]) fast ausschließlich CO_2 auf. Die Hauptreaktion ist demnach:

$$2\,HCN + 7\,O = 2\,NO + 2\,CO_2 + H_2O + 274{,}0\ \text{kcal} \qquad (1).$$

Die sekundäre Umwandlung von NO in NO_2 ist für den Vorgang ohne Bedeutung, ebensowenig ist es wichtig, ob CO_2 unmittelbar oder aus primärem CO sich bildet. Die Entstehung der nach Tab. 13 meist recht beträchtlichen N_2-Mengen (10—60% des angewandten HCN) kann auf verschiedenen Wegen erfolgen; entweder nach

$2\,HCN + 5\,O = N_2 + H_2O + 2\,CO_2 + 317{,}2$ kcal (2) oder nach

$4\,HCN + 10\,NO = 7\,N_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 850{,}1$ kcal (3), vielleicht auch nach

$2\,NO = N_2 + O_2$ (4).

Neumann, Manke[253]) nehmen an, daß (2) oberhalb des Temperaturoptimums, bei tiefen Temperaturen aber (3) vorherrscht.

Nach den Wärmetönungen müßte bei hinreichend langer Einwirkung des Katalysators auf das Gas Reaktion (1) gegenüber (2) praktisch verschwinden;

Literatur S. B 745.

d. h., das hier instabile NO würde nach (4) zerfallen. Bei Verbrennung von HCN mit unzureichenden Luftmengen können auch die Reaktionen

$$2\,HCN + 3\,O = H_2O + N_2 + 2\,CO + 182{,}7\ \text{kcal}\ (5)\ \text{und}$$
$$2\,NO \quad + 2\,CO = N_2 + 2\,CO_2 + 177{,}7\ \text{kcal}\ (6)$$

zustandekommen, die ausschließlich N_2 liefern.

Nach vielen Erfahrungen in ähnlichen Fällen wird durch die Bruttogleichungen der wahre Reaktionsmechanismus nicht ausgedrückt. Andrussow[178, 272]) nimmt hier primäre Bildung von $HCN \cdot O_2$ an, das zu HNO (Nitroxyl) und CO zerfällt; HNO liefert dann ähnlich wie bei der NH_3-Oxydation (S. B 730) weiter NO und N_2. Neumann, Manke[253]) dagegen halten primäre Bildung von HCNO für wahrscheinlich, das sich unterhalb 450° polymerisiert (s. oben), bei höherer Temperatur aber am Kontakt nach Umlagerung in HN: CO (neben CO) Imid, NH, liefert, das zu NO und N_2 oxydiert wird.

Spaltung von Cyan und Cyanwasserstoff am Eisen

Die Spaltung des Cyanwasserstoffs wurde schon 1815 von Gay Lussac an rotglühendem Eisen vollzogen. Es entstanden Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1, während der Kohlenstoff locker am Eisen haftete. Auf demselben Wege gelang die Spaltung von Cyan (Mittasch, Theis[342c, S. 19]).

Darstellung von Schwefeltrioxyd

Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit und -mechanismus der technisch bedeutungsvollen Reaktion $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ sind bereits in einem früheren Bande dieses Handbuches (IV, 1, 1, 393—403) besprochen worden; dort war auch von den Katalysatoren im allgemeinen die Rede, so daß hier vornehmlich auf die katalytische Wirkung des Eisens einzugehen ist, die von Wöhler, Mahla[21]) entdeckt wurde.

Fe_2O_3-Katalysator. Quantitative Untersuchungen über die SO_3-Ausbeuten am Fe_2O_3 (Kiesabbrand) sind ausgeführt worden von Knietsch[55]), Lunge, Pollitt[59]), Lunge, Reinhardt[66]), Keppeler (und D'Ans)[61, 86 92,]), L. Wöhler, Plüddemann, P. Wöhler[93]), Neumann, Göbel[226]) u. a.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist zu beachten, daß die Gleichgewichtsreaktion $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ bei $\sim 400°$ rund 98% SO_3 liefert, während bei höherer Temperatur die im Gleichgewicht stabilen SO_3-Mengen stark abnehmen, so daß schon aus diesem Grunde oberhalb 400° Ausbeuten von 100% nicht möglich sind. (Unter „Ausbeute" versteht man die in SO_3 verwandelte SO_2-Menge in %, bezogen auf die angewandte SO_2-Menge; als „Gleichgewichtsausbeute" soll das in SO_3 übergeführte SO_2 in % der mit Rücksicht auf das Gleichgewicht theoretisch umwandelbaren Menge verstanden werden.)

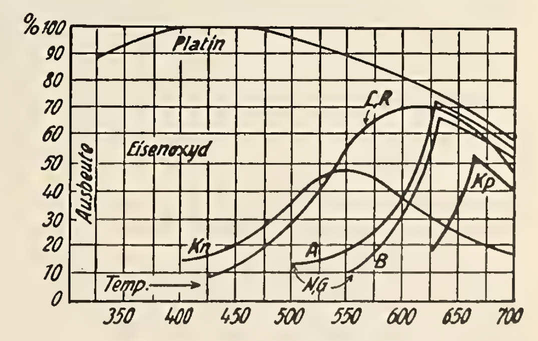
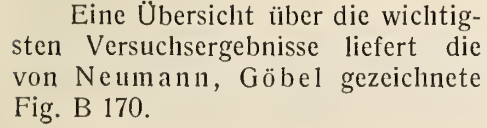


Fig. B 170. Oxydation von SO_2

Kn (Knietsch) 7% SO_2, 500 cm³/Min
Kp (Keppeler) 7% SO_2
A (Neumann, Goebel) 7% SO_2, 150 cm³/Min.
„ (Keppeler) 2% SO_2
B (Neumann, Goebel) 7% SO_2, 300 cm³/Min.
L, R (Lunge, Reinhardt) 2,4% SO_2, 25 cm³/Min.



Eine Übersicht über die wichtigsten Versuchsergebnisse liefert die von Neumann, Göbel gezeichnete Fig. B 170.

Literatur S. B 745.

Man erkennt daraus, daß Fe_2O_3 als Katalysator erst bei wesentlich höheren Temperaturen gute Ausbeuten liefert als Platin; ferner scheint gesichert (da die Kurve A auch eine Versuchsreihe von Keppeler mit 2% SO_2 wiedergibt), daß bei ~ 625° eine maximale Ausbeute von ~ 70% erreichbar ist. Da die Versuchsreihen z. T. mit Röstgas (7% SO_2, 10% O_2, 83% N_2) z. T. mit SO_2-Luftgemischen, sowie mit verschiedenen Gasgeschwindigkeiten ausgeführt sind, so wären kleine Unterschiede nicht auffällig. Die tatsächlich vorhandenen erheblichen Abweichungen dürften mit der Beschaffenheit des Katalysators zusammenhängen (vgl. unten). Aus den Kurven A und B ist der Einfluß der Gasgeschwindigkeit erkennbar; die ihnen zugrunde liegenden Zahlen sind in Tab. 14 angeführt, woselbst auch die „Gleichgewichtsausbeute" zu finden ist, die den tatsächlich erreichten Umsetzungsgrad besser erkennen läßt.

Tabelle 14

Bildung von SO_3 am Fe_2O_3-Kontakt bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten[226])

Temperatur:		500	550	600	625	650	675	700
SO_3-Ausbeute bei	150 ccm/Min.:	13,3	18,7	38,6	69,5	67,2	61,0	55,3%
	300 ccm/Min.:	—	10,0	30,0	55,0	63,5	—	52,5%
Gleichgew.-Ausbeute bei	150 ccm/Min.:	13,9	20,7	44,9	91,1	94,6	93,1	92,9%
	300 ccm/Min.:	—	11,8	36,8	72,1	89,4	—	82,2%

Beschaffenheit des Katalysators. Lunge, Reinhardt[66]) haben reines Fe_2O_3 und Kiesabbrand benutzt; der Katalysator von Neumann, Göbel[226]) war aus gefälltem $Fe(OH)_3$ durch Erhitzen auf 300—400° gewonnen. Neumann, Göbel vermuten, daß die einander ähnlichen Kurven L, R und Kn (Fig. B 170) mit einem Katalysator gewonnen sind, der zuerst zu Versuchen oberhalb des Optimums und später bei tieferen Temperaturen verwendet wurde; den schnell ansteigenden Teil der Kurven A, B, Kp erklären sie durch Bildung von $Fe_2(SO_4)_3$ im Katalysator. Tatsächlich sind von Keppeler in gebrauchten Kontaktmassen etwa 10% H_2SO_4 gefunden worden, und auch Böttcher[47]) hat zwischen 300 und 650° erhebliche Absorption von SO_2 und O_2 festgestellt (vgl. Reaktionsmechanismus). Hiernach würde der stark ansteigende Teil der Kurven A, B, Kp einer Umbildung des Katalysators entsprechen und müßte bei wiederholter oder längerer Verwendung wegfallen (vgl. Kurven L, R und Kn). Nähere Angaben über den Einfluß der Vorbehandlung auf den Fe_2O_3-Katalysator liegen von L. Wöhler, Plüddemann, P. Wöhler[93]) vor: Schwach erhitztes Fe_2O_3 gab zwischen 650 und 900° ziemlich konstante Gleichgewichtsausbeuten von ~ 75%. Nach Erhitzen (mit Borax) auf 1000° (Kornvergröberung) und Auswaschen waren die Ausbeuten bei 650° ~ 30%, bei 850° ~ 80%, und ein bei 1200° gesintertes Oxyd zeigte nach Zerreiben Ausbeuten von 12% (650°) bis 70% (850°). Die Kornunterschiede sind also bei niedrigen Temperaturen von großem Einfluß.

Mischkatalysatoren. Die Wirkung von Mischkatalysatoren auf die SO_3-Bildung ist von Neumann, Göbel[226]) mit einem Gas von 7% SO_2 und einer Gasgeschwindigkeit von 150 cm³/Min. untersucht worden. Zur Anwendung kamen frische Gemische:

1) Fe_2O_3 + 4% Bi_2O_3, schwach geglüht;
2) Fe_2O_3 (60%) + KOH (40%), auf Rotgluht erhitzt;
3) Oxydgemisch aus 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$ + 1,5 Mol $Sr(NO_3)_2$, bei 500° erhitzt;
4) 1 Mol $Fe(OH)_3$ + 1 Mol $Sn(OH)_4$, bei schwacher Rotglut entwässert.

Literatur S. B 745.

Die Ergebnisse sind in Fig. B 171 dargestellt; das Wismut, welches bei der NH_3-Oxydation sehr beträchtlich wirkt, hat hier einen kaum merklichen Einfluß. Der alkalische Katalysator setzt die Brauchbarkeit des Fe_2O_3 stark herab. SrO ist etwas förderlich, solange der Katalysator frisch ist, doch verschlechtert sich der Fe_2O_3-SrO-Katalysator bei mehrfachem Gebrauch sehr merklich. (Ein Erdalkali-Eisenperoxyd-Katalysator (vgl. S. B 425) ist in einem Patent von Albert und Schulz[49]) als sehr wirksam beschrieben). Das Gemisch von Fe_2O_3 und SnO_2 ist dem reinen Fe_2O_3 merklich überlegen, wird aber noch übertroffen von einem Cr_2O_3-SnO_2-Katalysator, der bereits bei 460° maximale Ausbeuten liefert. In allen Fällen wirken hinter dem Optimum die Katalysatoren dem Platin ähnlich. — Auch Eisenzeolithe sind zur SO_3-Katalyse verwandt worden.

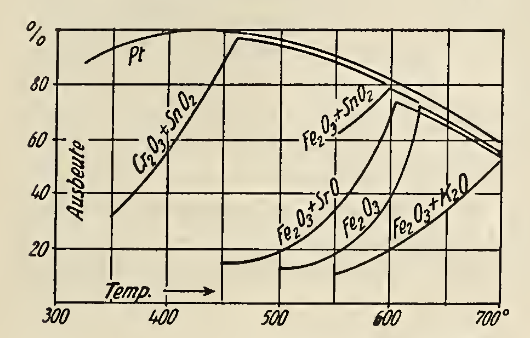


Fig. B 171. Oxydation von SO_2 an verschiedenen Mischkatalysatoren[226])

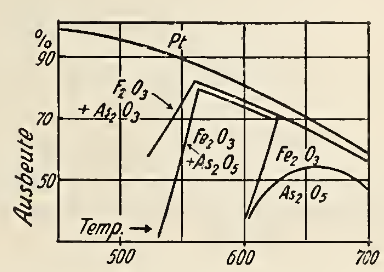


Fig. B 172. Oxydation von SO_2 an arsenhaltigem Fe_2O_3 und an As_2O_5[280])

Arsen ist für Platin bei der SO_3-Bildung ein schweres *Kontaktgift*; dagegen fanden Lunge und Mitarbeiter[59, 66]), daß As_2O_3 oder Ferriarsenat den Fe_2O_3-Katalysator nicht schädigt, vielleicht sogar aktiviert. Dieser Angabe widersprach Küster[67]), während Neumann, Jüttner[280]) wiederum zeigten, daß As_2O_3 und As_2O_5 aktivierend wirken. Ihr Katalysator war durch Erhitzen von $Fe(OH)_3$ mit dem Arsenoxyd auf $\sim 500°$ hergestellt und enthielt ungefähr 10% As. Es wurde für jeden Versuch ein neues Präparat verwendet; die ursprüngliche Braunfärbung ging beim Versuch in ziegelrot über. Die in Fig. B 172 dargestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß As_2O_3 und As_2O_5 in gleichem Maße das Optimum der Ausbeute erhöhen und nach tieferen Temperaturen verschieben. — As_2O_5 allein wirkt auch als Katalysator (Lunge, Reinhardt[66]); s. auch Fig. B 172); von Berl[74]) ist die As_2O_5-Katalyse ausführlich untersucht worden.

Reaktionsmechanismus. Die bereits früher mitgeteilten Vorstellungen (Band IV, 1, 1, S. 399) über den Verlauf der SO_3-Bildung am Fe_2O_3-Kontakt sind noch durch einige Einzelheiten zu ergänzen.

Wie in allen ähnlichen Fällen nimmt man entweder Adsorptionskatalyse (Keppeler[92]), L. Wöhler, Plüddemann, P. Wöhler[93])) oder ständig wiederholte chemische Umsetzungen an. Hierfür kommen in Frage: Reduktion von Fe_2O_3 durch SO_2 zu Fe_3O_4 und dessen Rückoxydation durch O_2 oder Sulfatisierung von Fe_2O_3 durch $SO_2 + O_2$ und Zerfall der Sulfate unter SO_3-Abgabe. Lunge[60]) hielt das Nebeneinanderwirken beider Reaktionsfolgen für wahrscheinlich (Formeln s. Band IV, 1, 1, S. 400). Eine ähnliche Auffassung wird neuerdings recht ausführlich von Neumann[250]) vertreten, der insbesondere betont, daß die Zwischenbildung von $FeSO_4$ von wesentlicher Bedeutung sei. Die folgenden Gleichungen geben seine Auffassung wieder:

Literatur S. B 745.

$$3Fe_2O_3 + SO_2 = 2Fe_3O_4 + SO_3 = 2(FeO \cdot Fe_2O_3) + SO_3;$$
$$2(FeO \cdot Fe_2O_3) + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2FeSO_4 + 2Fe_2O_3$$
$$6FeSO_4 \rightarrow 3Fe_2O_3 + 3SO_3 + 3SO_2 \text{ oder}$$
$$6FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 + 3SO_2 \rightarrow 3Fe_2O_3 + 3SO_3 + 3SO_2.$$

Diese Annahme läßt sich im Sinne des von Kröger[335]) angegebenen Schemas auch etwa folgendermaßen ausdrücken:

$$Fe_2O_3 + SO_2 = (FeO)_2 \cdot O \cdot SO_2 = FeO \cdot FeSO_4$$
$$FeO \cdot FeSO_4 = 2FeO + SO_3$$
$$2FeO + 0{,}5\,O_2 = Fe_2O_3.$$

Zur Begründung oder zur Ablehnung der „Zwischenstoffkatalyse" haben die genannten Autoren (auch Keppeler, D'Ans[86])) sowohl die bereits erwähnte Sulfatbildung im Katalysator (S. B 734) wie auch den thermischen Zerfall von $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ herangezogen. Die an anderer Stelle besprochenen Dampfdruckmessungen an $FeSO_4$ (S. B 49) und an $Fe_2(SO_4)_3$ (S. B 309) lassen erkennen, daß beide Sulfate im optimalen Temperaturbereich der Katalyse ganz beträchtliche SO_3-Dampfdrucke haben, die in der Größenordnung den SO_3-Teildrucken des katalysierten Röstgases entsprechen. Im einzelnen sind aber die Vorgänge beim thermischen Zerfall der Eisensulfate, insbesondere beim $FeSO_4$ noch nicht hinreichend geklärt, um hieraus Schlüsse auf den Mechanismus der Katalyse ziehen zu können.

Oxydation von HCl; Reduktion von Cl_2

Bei der Oxydation von HCl durch Luft wurde allgemein ein $CuSO_4$-Kontakt verwendet (Deacon-Verfahren, s. Bd. IV, 2, S. 82); an Fe_2O_3 verläuft die Reaktion nur in sehr geringem Umfang (Deacon[37b]), Lamy[38])). Aubertin[37a]) (nach Mittasch, Theis[342c])) hat auch Eisenchromat und Ferrochromit als Katalysator vorgeschlagen.

Eine Art Umkehrung des Deacon-Verfahrens ist die Überführung von Chlor durch Wasser in Chlorwasserstoff unter Mitwirkung von Kohle nach $Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO$ (Lorenz[46a])). Bei einer näheren Untersuchung dieses Vorgangs haben Neumann, Domke[169a]) gefunden, daß Koks die quantitative Umsetzung schon bei 450° erlaubt, während man bei Holzkohle auf 600° erhitzen muß. Die Überlegenheit von Koks führen sie auf Katalyse durch einen Gehalt an Fe_2O_3 zurück, und tatsächlich konnten sie mit einem Gemisch von Holzkohle und Fe_2O_3 bei 350°: 91,1%, bei 400°: 96,4%, bei 450°: 97,5%, bei 500°: 98,3% HCl-Ausbeute erhalten, während Fe_2O_3 allein bei 500° nur 59,1% lieferte (das fehlende Chlor wird von der Kohle adsorbiert). Die Reaktion soll bei tiefen Temperaturen nach $H_2O + Cl_2 = HCl + HClO$ und $2HClO = 2HCl + O_2$, bei höheren nach $2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$ verlaufen, so daß jedenfalls die Oxydation der Kohle zu CO oder CO_2 nicht primär durch H_2O erfolgt.

Brom läßt sich in analoger Reaktion wie Chlor in HBr überführen; mit Fe_2O_3 (als Katalysator) und Holzkohle fanden Neumann, Steuer, Domke[169b]) oberhalb 500° quantitative Umsetzung. Ohne Katalysator sind höhere Temperaturen erforderlich, und es verbleibt freies Brom.

Oxydation von Phosphor mit Wasser

Die jetzt ausschließlich betriebene unmittelbare Gewinnung von Phosphor aus Phosphatmineralien (ds. Hdb. III, 3, S. 369) bedingt die Herstellung von reiner Phosphorsäure aus dem Element. Die Verbrennung des Phosphors an Luft

bietet mancherlei technische Schwierigkeit; deswegen wurde von Liljenroth[148c]) die Überführung von P in H_3PO_4 durch Wechselwirkung von Phosphor mit Wasserdampf bei 1000° vorgeschlagen, wobei die an und für sich geringe Reaktionsgeschwindigkeit durch geeignete Katalysatoren erhöht werden soll. Zawadzki, Borucki[308]) haben angegeben, daß Fe_2O_3 oder $Fe_3(PO_4)_2$ den Vorgang $2P + 5H_2O \rightarrow P_2O_5 + 5H_2$ stark beschleunigen. Die Katalysatoren nehmen zuerst gewisse Mengen Phosphorsäure auf, später entstehen P_2O_5 und H_2 in äquivalenten Mengen. Noch bei 600° verläuft die Reaktion langsam, bei 650° aber schnell. Der in einer Nebenreaktion gebildete PH_3 nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die Oxydation von Phosphor zu P_2O_3 mit Monelmetall als Katalysator ist von Schätzel[258]) eingehend untersucht worden.

Wird Phosphor mit Wasser unter Druck erhitzt, so gehen nach Ipatieff und Mitarbeitern[188b, 356]) folgende Reaktionen vor sich:

$$P_4 + (3 + n)\,H_2O = P_2O_3 \cdot nH_2O + 2PH_3 \text{ (Primärreaktion)}$$
$$P_2O_3 \cdot nH_2O + 2H_2O = P_2O_5 \cdot nH_2O + 2H_2 \text{ (1. Folgereaktion)}$$
$$2PH_3 + (5 + n)H_2O = P_2O_5\ nH_2O + 8H_2 \text{ (2. Folgereaktion).}$$

In dem untersuchten Gebiet (175—420° und 20—530 Atm.) wird bei ausreichender Versuchsdauer schließlich aller Phosphor in H_3PO_4 übergeführt. Durch Metallsalze lassen sich die einzelnen Reaktionen merklich beschleunigen. Eisensalze wirken gleichfalls katalytisch, werden aber von Co oder Ni-Salzen übertroffen.

Verbrennung von Wasserstoff; Knallgaskatalyse

Unter den zahlreichen Katalysatoren, die bei niedriger Temperatur schnelle Vereinigung von H_2 und O_2 bewirken (Mittasch, Theis[342c, S. 31ff.])) ist Eisen nicht verzeichnet; aber schon 1835 bemerkte Henry[17]), daß das durch H_2 aus seinem gefällten Hydroxyd reduzierte Metall bei Temperaturen, die die Reduktion von Fe_2O_3 durch H_2 ermöglichen, gleichfalls wirksam ist; er schloß daraus, daß die katalytisch beschleunigte Verbrennung von H_2 durch den wechselnden Übergang Eisen $\rightleftarrows$ Eisenoxyd bedingt sei. Wöhler, Mahla[21]) stellten fest, daß ein erwärmtes Fe_2O_3-CuO-Gemisch in einem in Luft ausströmenden H_2-Strahl erglüht und glühend bleibt.

Remy, Gönningen[161]) (vgl. auch [154a])) untersuchten die katalytische Wirksamkeit von feinverteilten Metallen und Metallgemischen die durch Tränken von Asbestpfropfen mit Metallchloriden und Reduktion im Wasserstoff erhalten waren. Eisen katalysiert bei Raumtemperatur nicht, wohl aber seine Gemische mit Ir, Pt und Pd; für höhere Temperaturen ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 15

Temperatur (°C) des Katalysenbeginns von Knallgas[161])

		Eisen mit Zusatz von					
	—	Ir	Rh	Os	Ru	Co	Ni
Nach Vorbehandlung mit H_2:	163	23	15	175	74	87	175
Nach Vorbehandlung mit O_2:	238	Raumtemp.		58	83	83	72

Natürlich haben diese Angaben nur relative Bedeutung.

Die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung an geglühtem Eisenspat (79% Fe_2O_3, 14,5% MnO) fanden Bone und Wheeler[77]) bei 200° proportional dem Gasdruck; ist O_2 im Überschuß vorhanden, so bestimmt der Druck des H_2

Literatur S. B 745.

die Geschwindigkeit (monomolekularer Typ). Abwechselnder Übergang Metall $\rightleftarrows$ Oxyd ist nach ihren Versuchen über Reduktionsgeschwindigkeit des Oxydes unwahrscheinlich; dem widerspricht Benton[148a] (vgl. CO-Verbrennung).

Umwandlung von Para- in Ortho-Wasserstoff

Bei Raumtemperatur wird nach Bonhöffer, Harteck[254] die Umwandlung von p-H_2 durch grobes Eisenpulver nicht beeinflußt, durch pyrophores Metall geringfügig beschleunigt. Demgegenüber fanden Emmett, Harkness[337], daß reines bei 450°—550° aus Oxyd reduziertes Eisen ziemlich kräftig katalytisch wirkt. Ein Gemisch von 49% p-H_2 und 51% o-H_2 wurde mit 50 cm^3/Min. über 5 cm^3 Katalysator geleitet; von der insgesamt bis zum Gleichgewicht (25% p-H_2) umwandelbaren p-H_2-Menge wurden verwandelt bei —20°: 19%, bei 0°: 42%, bei 20°: 69%, bei 40°: 89%. Über die Umwandlung an anderen Katalysatoren (Pt, W, Ni) siehe Farkas[283, 303], Taylor, Diamond[353], Bonhoeffer, Farkas[326].

Wassergasreaktion: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$; Darstellung von Wasserstoff

Die Gleichgewichte dieser Reaktion sind vielfach untersucht (vgl. ds. Hdb. III, 2, 195ff.), wobei auch mehrfach Fe_2O_3-Katalysatoren zur Beschleunigung der Einstellung benutzt wurden (z. B. Engels[105], Neumann, Köhler[219]).

Eine besondere Bedeutung hat neuerdings die Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Wassergas für technische Hydrogenierungen erlangt; sie wird z. T. mit Hilfe von Eisenkatalysatoren durchgeführt.

Das Gleichgewicht der Reaktion: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ (1) verschiebt sich bei steigender Temperatur von rechts nach links. Um aus einem technischen Wassergasgemisch reinen Wasserstoff zu erhalten, müssen CO und CO_2 beseitigt werden. Die Absorption von CO_2 bietet keine Schwierigkeiten; für die Entfernung des CO hat sich die Durchführung der Reaktion (1) von links nach rechts d. h. die Verbrennung von CO durch H_2O-Dampf als sehr brauchbar erwiesen. Für diese Umsetzung ist wegen des Gleichgewichtes eine möglichst tiefe Temperatur erforderlich; sie verläuft aber bereits bei 500° sehr langsam[219] und kann bei tieferen Temperaturen nur in Gegenwart von Katalysatoren eine praktisch verwertbare Geschwindigkeit erlangen. Schwach erhitzte Eisenoxyde (aus gefälltem $Fe(OH)_3$ oder auch Eisen in feiner Verteilung) haben sich als sehr brauchbar erwiesen. Durch Zusätze verschiedenster Art (Aktivatoren) läßt sich ihre Wirksamkeit noch steigern.

Die Durchführung der Reaktion erfolgt in der Praxis unter Druck. Nähere Angaben findet man in den Patenten der Bad. ASF.[118a]. Quantitative Messungen an Mischkatalysatoren nach Evans, Newton[180] sind in Tab. 16 angeführt.

Schwefel in Form von H_2S, CS_2, COS wirkt schädlich auf Kobalt-Katalysatoren, beeinflußt Eisen aber nur wenig. Weitere Angaben bei Dominik[209a].

Reines Fe_2O_3 sowie Fe_2O_3-Cr_2O_3-Gemische sind eingehend (auch röntgenographisch von Yoshimura[314a, 349, 351]) untersucht worden. Bei der Herstellung darf der Katalysator nicht oberhalb 650° erhitzt werden. Beim Gebrauch geht Fe_2O_3 in Fe_3O_4 über; der Zusatz von 7 Mol.-% Cr_2O_3 verhindert Kornvergrößerung und erhöht somit Wirksamkeit und Lebensdauer.

Literatur S. B 745.

Tabelle 16

Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren bei Verbrennung von CO mit H_2O-Dampf[180])

(1 Vol. Versuchsgas (m. ~33% CO) m. 3 Vol. H_2O-Dampf gemischt; 600 cm^3 Versuchsgas/Stunde · 1 cm^3 Katalysator; der Katalysator: Gefälltes $Fe(OH)_3$ allein oder mit den angegebenen Zusätzen bei 150° getrocknet)

Katalysator			% CO im trockenen Endgas bei		Katalysator				% CO im trockenen Endgas bei	
% Fe_2O_3	% Al_2O_3	% K_2O	444°	380°	% Fe_2O_3	% Al_2O_3	% CoO	% K_2O	444°	380°
100	—	—	1,1	3,9	—	—	99	1	0,9	0,5
99	—	1	1,2	5,2	65	10	25	—	0,9	4,3
90	10	—	1,1	7,4	85	5	10	—	1,1	3,0
94	5	1	1,0	1,7	64	10	25	1	1,0	0,7
	% Cr_2O_3				84	5	10	1	1,3	1,9
94	6	—	1,8	2,3	94	—	5	1	1,0	2,0
94	5	1	0,9	3,8						

Unter gewissen Bedingungen werden nach Fischer, Tropsch[153]) aus CO und H_2O am Eisenkontakt unter 100 Atm. bei 400° auch aceton- und kohlenwassserstoffhaltige Produkte in geringer Menge erhalten. (Vgl. Hydrierung von CO, S. B 742).

Verbrennung von CO mit O_2

Die Vereinigung von CO mit O_2 zu CO_2 kann in sehr verschiedener Weise verlaufen (vgl. ds. Hdb. III, 2, S. 184). Für die katalytisch beschleunigte Verbrennung soll nach Benton[148a]) die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Oxyde (auch Fe_2O_3) ihrem „primären" Adsorptionsvermögen (durch Hauptvalenzen) für CO parallel gehen.

In umfangreichen Untersuchungen hat Eckell[334, 347]) die *Kinetik der katalysierten Reaktion*: $2CO + O_2 = 2CO_2$ festgestellt und ist den Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungswärmen einerseits und der physikalischen Struktur der Katalysatoren andererseits nachgegangen. Untersucht wurden Gasgemische mit $CO : O_2 = 3 : 1$, $2 : 1$ und $1 : 1$ bei Drucken von 1—10 mm Hg und zwischen 160 und 204°. Die Gase gingen im Kreislauf über den Katalysator, wobei das gebildete CO_2 ausgefroren wurde. Als Katalysatoren dienten reines Eisenoxyd sowie Gemische mit 7,1 (10, 7), 8,0 (12,1), 14,8 (21,9), 56,3 (47,1) Gew.-% (Mol.-%) Al_2O_3, die als Hydroxyde gefällt und schließlich bei 430° getrocknet waren.

Die Reaktion verläuft monomolekular*), bestimmt durch den CO-Druck. Da die für solchen Reaktionsverlauf möglichen physikalischen Erklärungen (z. B. Diffusion) nicht verwendbar sind, so wird im Zusammenwirken mit der Adsorption folgende Reaktionsfolge angenommen:

a) $Fe_2O_3 + CO \rightarrow$ Reduktionskomplex $+ CO_2$
b) Reduktionskomplex $+ O_2 \rightarrow Fe_2O_3$.

*) Im Gegensatz hierzu finden Finkelstejn, Rubanik, Chrisman[362]) eine trimolekulare Reaktion an verschiedenen Katalysatoren.

Literatur S. B 745.

Besondere Versuche zeigten, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reduktion tatsächlich der langsamere Vorgang ist.

Auffälligerweise hat die Geschwindigkeitskonstante k bei demselben Katalysator je nach dem CO/O_2-Verhältnis verschiedene Werte wie Tab. 17 erkennen läßt.

Tabelle 17

Geschwindigkeitskonstanten k (ln^e, Min.) der Rk.: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ [334, 347])

Katalysator (Mol-%)	I Fe_2O_3			II $Fe_2O_3 + 12,1\%$ Al_2O_3			III $Fe_2O_3 + 21,9\%$ Al_2O_3			IV $Fe_2O_3 + 47,1\%$ Al_2O_3		
Temperatur °C →	204	190	160	204	190	160	204	190	160	204	190	160
Verhältnis $CO : O_2$ ↓	$10^2 \cdot$ k-Werte bei obigen Temperaturen											
1 : 1	1,53	0,89	0,25	3,61	2,27	0,76	2,20	1,40	0,50	2,63	1,68	0,65
2 : 1	2,08	1,10	0,24	6,15	3,50	0,93	2,67	1,60	0,47	3,22	1,95	0,63
3 : 1	2,30	1,30	0,33	4,50	2,80	0,95	4,12	2,79	0,70	2,54	1,63	0,56

Ein Zusammenhang zwischen k und dem Al_2O_3-Gehalt besteht hiernach nicht; ebensowenig eine Regel für die Änderung von k mit dem Verhältnis CO/O_2. Dagegen ergibt die graphische Darstellung von log k : 1/T meist gerade Linien.

Die aus dem Temperaturkoeffizienten der k-Werte nach Arrhenius berechneten Aktivierungswärmen sind in Tab. 18 zusammengestellt; sie sind mit dem angewandten Verhältnis CO/O_2 veränderlich und fallen mit zunehmendem Al_2O_3-Gehalt des Katalysators.

Tabelle 18

Aktivierungswärme (Q) und Geschwindigkeitskonstante (k) der CO-Verbrennung in Beziehung zur Teilchengröße T

(K = Mol.-% Al_2O_3 im Katalysator. — In der Klammer hinter Q und k steht das benutzte Mischungsverhältnis $CO : O_2$) [334, 347]).

K →	0	10,7	12,1	21,9	47,1	
Q (1 : 1) →	16800	14870	14450	13750	13350	Q in cal; Mittelwerte, berechnet aus k_{204} k_{175} und k_{204} k_{160}
Q (2 : 1) →	19790	18080	17650	16300	15600	
Q (3 : 1) →	18000	—	14950	14130	14080	
$10^2 \cdot k$ (2 : 1)	2,1	2,15	6,2	2,7	—	
$T \cdot 10^6$ cm	2,8—3,4	1,6	1,7	1,7	—	

Geschwindigkeitskonstante k und Aktivierungswärmen Q sind charakteristische Größen der Reaktion; Eckell hat nach Beziehungen zwischen ihnen und der physikalischen Beschaffenheit der Katalysatoren gesucht. Von Passerini [289a]) ist gezeigt worden, daß Fe_2O_3 mit Al_2O_3 bis zu 25 Mol.-% rhomboëdrische Mischkristalle bildet, deren Gitterkonstante linear mit dem Al_2O_3-Gehalt abnimmt. (Fig. B 173, a). Für die Q-Werte (ein- und derselben Gasmischung) zeigt sich nun gleichfalls eine lineare Abnahme bis zur Mischkristallgrenze, wie Fig. B 173, b) erkennen läßt. Hiernach scheint zwischen Gitterkonstante und katalytischer Wirkung eines Katalysators ein Zusammenhang zu bestehen.

Die bereits vielfach festgestellte Beziehung zwischen Teilchengröße T (Oberfläche) und katalytischer Wirkung läßt sich an den in Tab. 18 mitgeteilten

Literatur S. B 745.

röntgenographischen T-Werten nur z. T. erkennen, da T für die Al_2O_3 haltigen Katalysatoren sich kaum ändert. Gewisse Eigentümlichkeiten der Elektronenbeugungsdiagramme dieser Stoffe ergeben jedoch weiterhin, daß alle Katalysatoren aus Teilchen verschiedener Größe (n. 100 bis n. 10 Å) bestehen, und daß mit steigendem Al_2O_3-Gehalt die Zahl der Teilchen größerer Dispersität, d. h. die katalysierende Oberfläche wächst.

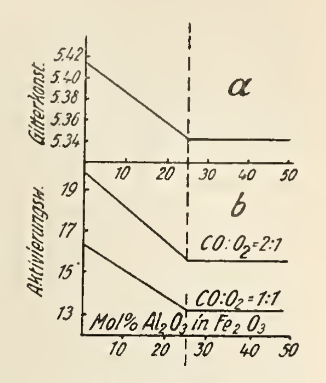


Fig. B 173. Gitterdimensionen von Fe_2O_3-Al_2O_3-gemischen und Aktivierungswärmen der CO-verbrennung[338, 347])

Mischkatalysatoren. Die Oxydation von CO in Gemischen mit Luft bei niedrigen Temperaturen an verschiedenen, auch Fe_2O_3-haltigen Mischkatalysatoren ist von Engelder, Miller[342d]) und Engelder, Blumer[342e]) untersucht worden. Am wirksamsten erwies sich ein Gemisch von 70% Fe_2O_3 + 30% Co_2O_3, das schon von 0° ab CO verbrannte, jedoch bei sehr kleinen CO-Gehalten (bis 2%) durch H_2O stark geschädigt wurde, während bei größeren CO-Mengen Wasserdampf wenig Einfluß zeigte. Oberhalb 200° verläuft die CO-Oxydation mit großer Geschwindigkeit. — Über die Herstellung von Katalysatoren s. Loane[359]); über Wirksamkeit von Eisen- und anderen Chromiten s. Lory[355]).

Zerfall von Kohlenoxyd: $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$

Eine allgemeine Besprechung des Gleichgewichtes und der Geschwindigkeit der Reaktion $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ findet man in Band III, 2, S. 189 und Band IV, 3, 2, A 486.

Nach älterer Auffassung wird der Zerfall des CO durch Oxyde von Fe, Ni, Co sehr beschleunigt; später nahm man an, daß die Metalle selbst katalytisch wirken. Jedenfalls werden beim Zusammentreffen von CO mit Eisen oder Eisenoxyden bei geeigneten Temperaturen die höchst verwickelten Umsetzungen des Systems Fe—C—O eintreten können. Diese Vorgänge sind bereits ausführlich in Band IV, 3, 2, A 486—526 geschildert, wobei auch die noch ziemlich dürftigen Angaben über die Zerfallsgeschwindigkeit von CO und deren Beschleunigung durch Eisenverbindungen erwähnt wurden.

Einigen neueren Arbeiten lassen sich gewisse Aussagen über den *Mechanismus des CO-Zerfalls* bei niedrigen Temperaturen entnehmen. Nach Gluud, Otto, Ritter[284b]) wird bereits bei 275° Fe_2O_3 durch CO über Fe_3O_4 zu Metall reduziert, das aber gleichzeitig auch unter Karbidbildung Kohle aufnimmt; neben diesen Vorgängen findet langsam auch die Reaktion $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ statt. Bahr, Jessen[354]) kamen zu ähnlichen Ergebnissen, fanden jedoch, daß eine völlige Reduktion des Oxydes auch in langen Zeiten nicht zu erreichen sei; überdies kann Eisen oberhalb 330° schon von CO_2 oxydiert werden. Auch wenn metallisches Eisen bei ~ 250—400° mit strömendem CO behandelt wird, findet Kohlung des Eisens nach $2\,CO + xFe = Fe_xC + CO_2$ statt und gleichzeitig erfolgt Abscheidung von freiem C nach $2\,CO \rightarrow CO_2 + C$. Gewisse Anzeichen sprechen dafür, daß primär Fe_2C entsteht, das bei höherer Temperatur in Fe_3C und C zerfällt. Aus der Änderung des CO_2-Gehaltes im abziehenden Gas läßt sich schließen, daß der Zerfall des CO unter Karbidbildung sehr viel schneller erfolgt als die

Literatur S. B 745.

Reaktion unter Abscheidung von freiem Kohlenstoff (Bahr, Jessen[354]). U. Hofmann[236a]), der die Natur des zwischen 400 und 700° aus CO entstehenden Kohlenstoffes röntgenographisch untersucht hat, fand, daß der Eisenkatalysator während der Reaktion in kleinere Teilchen zerfällt, wobei die Zerfallsgeschwindigkeit des CO zunächst steigt; weiterhin wird das Eisen im Kohlenstoff so fein zerteilt (aufgelöst), daß es als Katalysator unwirksam wird. Bei Beginn der C-Abscheidung ist im Katalysator röntgenographisch Fe_3C erkennbar, später soll außerdem eine anderes Karbid Fe_xC auftreten. Hofmann nimmt deswegen an, daß entweder Fe_3C sich mit weiterem CO zu Fe_xC umsetzt oder daß es in Fe und Fe_xC zerfällt, worauf dann aus diesem Abscheidung von C stattfindet. Diese Betrachtung läuft darauf hinaus, daß der beim Zerfall von CO an Fe auftretende C ausschließlich über Karbid entsteht. Da aber die Reaktion $2\,CO \rightarrow CO_2 + C$ auch ohne Katalysator erfolgt, so erscheint diese Auffassung nicht zwingend, überdies hat Tutiya[264b]) angegeben, die von Hofmann dem Fe_xC zugeschriebenen Röntgenlinien gehören dem Fe_3O_4 an, wonach die Existenz des Fe_xC zweifelhaft wird. Sicherlich erfolgt aber der Zerfall von CO in Gegenwart von Fe oder Fe-Oxyden, wenigstens z. T. unter Karbidbildung.

Einige Versuche über die katalytische Wirksamkeit verschiedener Eisensorten findet man bei Tropsch, v. Philippovich[168]).

Man vergleiche zu diesem Abschnitt auch den Zerfall von CO an Kobalt, Bd. IV, 3, 3, 182 und 552 sowie Bd. IV, 3, 2, Teil A: Eisencarbide.

Umwandlung von CO (CO_2) durch Wasserstoff in Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen

Die Überführung von CO durch H_2 an einem Nickelkatalysator bei 200° in CH_4 haben 1902 Sabatier, Senderens[62]) aufgefunden; etwa 1913 wurden Versuche der Bad.ASF in Patenten veröffentlicht, wonach aus CO und H_2 an verschiedenen Katalysatoren höhere Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren zu gewinnen seien, und wiederum etwa 10 Jahre später war die synthetische Darstellung von Methanol und zahlreichen anderen Produkten im technischen Maßstabe durch katalytische CO-Hydrierung möglich.

Von F. Fischer und Mitarbeitern ist insbesondere die Gewinnung von Benzin und ähnlichen Produkten aus CO angestrebt worden.

Die katalytische CO-Hydrogenierung, „der großartigste Tummelplatz von Mischkatalysatoren" (Mittasch[271])) kann nach sehr verschiedenen Richtungen gelenkt werden, die durch Druck, Temperatur und Katalysator bestimmt sind.

Obwohl Eisen und Eisenverbindungen in den vielen Patentschriften dieses Gebietes häufig genannt sind, darf doch auf die Mitteilung von Einzelheiten verzichtet werden, weil ohne Berücksichtigung der übrigen Katalysatoren ein falsches Bild entstehen könnte, und weil überdies ausführliche wissenschaftliche Veröffentlichungen fast gänzlich fehlen: ein kurzer Überblick muß daher genügen.

CO-Hydrogenierung unter hohem Druck

a) *Ohne Eisenkatalysator.* Die wirtschaftlich bedeutungsvolle Synthese von Methanol, höheren Alkoholen, Estern, Aldehyden, Säuren usw. erfolgt unter Drucken von 150—200 Atm. bei 250—600° mit eisenfreien Katalysatoren; es wird sogar der $Fe(CO)_5$-Gehalt des benutzten Wassergases beseitigt und die An-

Literatur S. B 745.

wendung von Eisengefäßen vermieden. Vgl. Mittasch[184]) sowie die Buchliteratur im Literaturverzeichnis.

b) *Mit Eisenkatalysatoren.* Im Anschluß an ältere Patente der Bad.ASF. fanden F. Fischer und Mitarbeiter[144a, 146, 153]), daß Wassergas unter hohen Drucken bei 400—450° mit einem durch Alkali aktivierten Eisenkatalysator wässerige und ölige Produkte (Synthol) liefert, die aus einem sehr verwickelten Gemisch von Alkoholen, Säuren, Aldehyden, Ketonen, Estern und wenig Kohlenwasserstoffen bestehen und z. T. als Motorbetriebsstoff verwendbar sind.

CO-Hydrogenierung bei Atmosphärendruck

Nach F. Fischer und Mitarbeitern[182, 182a, 186, 189a, 213a, 238a, 265a, 314b, 342b]) lassen sich Gemische von CO und H_2 schon bei Temperaturen von 200—300° in Paraffin-Kohlenwasserstoffgemische überführen, wenn die Gase über feinverteiltes Fe, Ni oder Co allein oder mit Zusätzen von Cr_2O_3, ZnO, BeO, U_3O_8, Al_2O_3, MgO, MnO geleitet werden. Neben C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} waren hauptsächlich Benzin und Petroleum (auch etwas Paraffin) vorhanden. Nach einer neuen Mitteilung von Fischer, Meyer[360]) wirken Eisenkontakte erst oberhalb 230°; sie werden durch Co- und Ni-Kontakte geeigneter Zubereitung übertroffen. Von Kodama[288, 289, 314]) liegen eingehende Untersuchungen über die Wirksamkeit alkalihaltiger Fe-Cu-Kontakte vor, die gute Ergebnisse liefern (vgl. auch [350])). Eine Sammlung der umfangreichen Literatur dieses Gebietes findet man bei [265a]) und [342b]).

Äthylen nimmt nach Pease, Stewart[208]) bei 0° am Eisenkontakt auf Kieselgur nur langsam H_2 auf; besser wirken Ni und Co.

Wasserstoffanlagerung an Kohle, Erdöl und Teer

Die Umwandlung der genannten Natur- und Zwischenprodukte in wasserstoffreichere benzinartige Kohlenwasserstoffe ist von hoher wirtschaftlicher Bedeutung. Man hat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, ohne oder mit Katalysatoren gearbeitet; z. Z. scheint die H_2-Anlagerung unter hohem Druck mit Mo-Katalysatoren am erfolgreichsten zu sein. Eisen und Eisenverbindungen sind mehrfach auch auf diesem Gebiet als Katalysatoren angewendet worden, dürften jetzt aber keine Bedeutung mehr haben. Eine Übersicht über dies Arbeitsgebiet findet man bei Galle[342f]).

Beseitigung von CO aus Leuchtgas und ähnlichen Gasen

Klemenc, Rupp[361]) haben Versuche ausgeführt, um den CO-Gehalt von Leuchtgas durch Überleitung über Katalysatoren zu beseitigen. Verwendet wurden Eisen und Eisenoxyde sowie aktivierte Eisenpräparate bei 250—450°. Es trat in allen Fällen eine Verminderung des CO-Gehaltes bei gleichzeitiger Steigerung der CH_4- und CO_2-Menge ein, indem nebeneinander die Reaktionen $2\,CO \rightarrow C + CO_2$, $C + 2\,H_2 \rightarrow CH_4$ und $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ stattfanden. Der Wirkungsgrad der Katalysatoren war ausreichend, aber ihre Dauerwirkung (oder Wiederbelebung) scheint noch nicht hinreichend gesichert.

Wasser- und Wasserstoffabspaltung sowie Oxydation von Alkoholen

Bei der Prüfung einer großen Anzahl von Katalysatoren fanden Sabatier, Mailhe[103]), daß Äthylalkoholdampf über Eisenoxyd bei 350° zum kleineren Teil (14%) zu Äthylen entwässert, zum größeren Teil unter Abspaltung von H_2 in Acetaldehyd übergeführt wird.

Literatur S. B 745.

Oxydation.

Die durch Metalle katalysierte Oxydation von Äthylalkohol durch Luft gehört zu den ältesten Beobachtungen katalytischer Erscheinungen. Sömmering[8]), Chladni[9]), Gilbert[12]), Karmasch[10]) fanden, daß Eisendraht an Stelle von Platin in der Alkohol-Luft-Atmosphäre der Davyschen Nachtlampe kurze Zeit glühend bleibt (vgl. Mittasch, Theis[342c, S. 26])). Wöhler[11]) beobachtete Abscheidung von feinverteilter Kohle, wenn erhitzter Eisendraht auf einen mit Alkohol getränkten Docht gelegt wurde. Böttger[18]) hielt das Oxyd, Reinsch[18a]) das Metall für den Katalysator (vgl. Mittasch, Theis[342c, S. 137])).

Verbrennung von Äthylalkohol-Luftgemischen an Erdalkali-Eisenperoxyden (vgl. S. B 425) beobachteten Moeser, Borck[50]). Bei der auch technisch betriebenen Oxydation von C_2H_5OH zu $CH_3 \cdot CHO$ scheint Eisen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Vgl. Brückner[282, S. 86]).

Die Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd mit verschiedenen Katalysatoren (Kupfer) dürfte wohl eine der ältesten technischen Anwendungen katalysierter Reaktionen sein (vgl. Brückner[282, S. 80])). Nach Adkins, Peterson[313]) werden CH_3OH-Luftgemische an Fe_2O_3 bei 350—400° fast völlig zu CO_2 verbrannt, während Gemische von Fe_2O_3 und MoO_3 (auch MoO_3 allein) bei 373° dauernd gute Ausbeuten an CH_3CHO (90%) liefern.

Weitere Reaktionen mit organischen Stoffen

Eisen und Eisenverbindungen sind noch bei zahlreichen Reaktionen mit organischen Stoffen verwendet oder vorgeschlagen worden; Angaben darüber findet man in den Sammelwerken des Literaturverzeichnisses.

Reaktionen fester und geschmolzener Stoffe

Nachdem Döbereiner (1820) die Beschleunigung des Zerfalls von $KClO_3$ beim Erhitzen durch MnO_2 festgestellt hatte, konnten L. J. und P. Thénard[25]) zeigen, daß Fe_2O_3 in ähnlicher Weise bei Oxyden, Peroxyden, Chloraten, Perchloraten, Bromaten, Jodaten, Nitraten und Sulfaten wirkt.

Der durch Fe_2O_3 beschleunigte thermische Zerfall von $KClO_3$ (vgl. dieses Handbuch II, 1, S. 371) ist zuerst eingehend von Schönbein[22a]) untersucht worden; er fand, daß 1 Teil Fe_2O_3 auf 1000 Teile $KClO_3$ bereits bei dessen Schmelzpunkt eine starke und bei 1:200 stürmische Gasentwicklung und Erglühen verursacht. Von den zahlreichen späteren Autoren, die sich eingehend mit dieser Reaktion beschäftigt haben, seien nur genannt: Mills, Donald[42]), Neville[148]), Blau, Weingand[139a]), Burrows, Brown[188c]). Weitere Literatur in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (8. Auflage) System-Nr. 6, Chlor, S. 342.

Auch der durch Fe_2O_3 beschleunigte Zerfall von $KClO_4$ nach $KClO_4 \rightarrow KCl + 2\,O_2$ ist mehrfach untersucht worden, zuletzt kinetisch von Otto, Fry[148b]).

Die Zersetzung von HgO wird nach [252]) durch Fe_2O_3 stark gefördert.

Auch $KMnO_4$ zerfällt in Gegenwart von Fe_2O_3 (und vielen anderen Oxyden) nach Roginski, Schulz[229]) sehr viel schneller als ohne diese. (Vgl. dieses Handb. IV, 2, S. 850).

Der Zerfall von $CaSO_4$ wird in Gegenwart von Fe_2O_3 sehr beschleunigt; nach den umfangreichen Untersuchungen von Adadurow und Mitarbeitern[342a]) findet außer Ferritbildung auch eine katalytische Wirkung statt.

Über die Aktivierung von Kohle-Luftelektroden bei Brennstoffelementen durch Eisen vgl. Tobler[345]).

Literatur S. B 745.

Literaturverzeichnis zu „Katalyse durch Eisen und Eisenverbindungen in heterogenen Systemen"

Bücher und zusammenfassende Aufsätze

A) Henderson (1919) s. [130]).
B) Maxted (1919) s. [129]).
C) Maxted (1921) s. [136]).
D) Pascal (1924) s. [153a]).
E) Rideal, Taylor (1926) s. [181]).
F) Sabatier (1927) s. [209c]).
G) Hinshelwood (1928) s. [212a]).
H) Audibert (1928) s. [212b]).
I) Green (1928) s. [231]).
K) Ellis (1930) s. [284c]).
L) Brückner (1930) s. [282]).
M) Frankenburger, Dürr (1930) s. [285]).
N) Kausch (1931) s. [307]).
O) Schwab (1931) s. [300]).
P) Beck (1932) s. [342g]).
Q) Hilditch-Naujoks (1932) s. [342]).
R) Emmett (1932) s. [339]).
S) Galle (1932) s. [342f]).
T) Mittasch, Theis (1932) s. [342c]).
U) Müller (1928) s. [232]).

Abhandlungen

1789.

1) Milner, Phil. Trans. **79**, 300.

1790.

2) Milner, Ann. Chim. **4**, 15.

1795.

3) Milner, Crells Ann. **1795**, I, 550.

1796.

4) Van Marum, Grens J. Physik **3**, 369.

1808.

5) Berthollet jr., Ann. Chim. **67**, 218.

1811.

6) Berzelius, Ann. Chim. **79**, 253.

1813.

7) Thenard, Ann. Chim. **85**, 61.

1819.

8) Sömmering, Gilberts Ann. **61**, 344.

1823.

9) Chladni, Gilberts Ann. **75**, 98.
10) Karmarsch, Gilberts Ann. **75**, 83.

1824.

11) Wöhler, Pogg. Ann. **3**, 71; J.-Ber. Berz. **5**, 143 (1826).
12) Gilbert, Gilberts Ann. **76**, 101.

1828.

13) Savart, Ann. Chim. Phys. (2) **37**, 326.

1829.

14) Despretz, Ann. Chim. Phys. (2) **42**, 122.
15) Despretz, Pogg. Ann. **15**, 572.

1834.

16) Faraday, Pogg. Ann. **33**, 149.

1835.
17) W. C. Henry, Phil. Mag. (3) **6**, 364; vgl. Pogg. Ann. **36**, 150.

1839.
17a) Kuhlmann, Lieb. Ann. **29**, 281.

1846.
18) Böttger, Lieb. Ann. **60**, 117.
18a) Reinsch, J. prakt. Pharm. **12**, 359; J.-Ber. Berz. **27**, 76.

1848.
19) Gay Lussac, Ann. Chim. Phys. (3) **23**, 203.

1849.
20) Blondeau, Compt. rend. **29**, 405.

1852.
21) Wöhler, Mahla, Lieb. Ann. **81**, 255.

1853.
22) Bunsen, Lieb. Ann. **85**, 137.

1855.
22a) Schönbein, J. prakt. Chem. (1) **65**, 96.

1856.
23) Schönbein, J. prakt. Chem. (1) **70**, 129.
24) Schönbein, J.-Ber. **1856**, 311.
25) L. J. u. P. Thénard, J. prakt. Chem. (1) **67**, 224.

1857.
26) Tuttle, Lieb. Ann. **101**, 283.

1858.
27) Cloëz, Guignet, Compt. rend. **47**, 710.
28) Péligot, Compt. rend. **47**, 1038.

1859.
29) Péan de Saint Gilles, Ann. Chim. Phys. (3) **55**, 374.
30) Liebig, Mag. Pharm. **33**, 40.

1860.
31) Fremy, Compt. rend. **51**, 567.
32) Buff, Hofmann, Lieb. Ann. **113**, 138.

1861.
33) Kuhlmann, J. prakt. Chem. (1) **84**, 126.
34) Péligot, Compt. rend. **53**, 209.

1862.
35) Briegleb, Geuther, Lieb. Ann. **123**, 240.

1865.
36) Stahlschmidt, Pogg. Ann. **125**, 37.
37) Deville, Compt. rend. **60**, 317.

1871.
37a) Aubertin, Engl. Pat. 1181/1871.

1872.
37b) Deacon, J. chem. Soc. **25**, 725.

1873.
38) Lamy, Bull. Soc. chim. (2) **20**, 2.

1874.
39) E. v. Meyer, J. prakt. Chem. (2) **10**, 273.

1877.
40) Horstmann, Lieb. Ann. **190**, 228.
41) Lunge, Salathe, Ber. chem. Ges. **10**, 1824.

1882.

42) Mills, Donald, J. chem. Soc. **41**, 18.
43) Kappel, Arch. Pharm. (3) **20**, 567.

1883.

44) Lunge, Salathe, Chem. Ztg. **1883**, 29.

1884.

45) Ramsay, Young, J. chem. Soc. **45**, 88.

1894.

46) Harries, J. Gasbel. 37, 82.

1895.

46a) Lorenz, Z. anorg. Chem. **10**, 74.

1900.

47) Böttcher, Dissertation, Dresden.
48) Lunge, Salathe, Z. angew. Chem. **13**, 80.
49) Albert, H. Schulz, D.R.P. 238371; Chem. Zbl. **1911**, II, 1078.
50) Moeser, Borck, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4279 (1909).
51) Russell, Smith, J. chem. Soc. **77**, 340.

1901.

52) Fowler, J. chem. Soc. **79**, 285.
53) Fowler, Hartog, J. chem. Soc. **79**, 299.
54) Beilby, Henderson, J. chem. Soc. **79**, 1245.
55) Knietsch, Ber. chem. Ges. **34**, 4093.
56) Knietsch, Ber. 5. Int. Kongr. angew. Chem. I, 614.
57) Lunge, Reinhardt, Z. angew. Chem. **14**, 1041.
58) Manchot, Wilhelms, Ber. chem. Ges. **34**, 2479.

1902.

59) Lunge, Pollitt, Z. angew. Chem. **15**, 1105.
60) Lunge, Z. angew. Chem. **15**, 149.
61) Keppeler, Z. angew. Chem. **15**, 809.
62) Sabatier, Senderens, Compt. rend. **134**, 514, 689.

1903.

63) Bradford, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., S. 50.
64) Lunge, Pollitt, J. Soc. chem. Ind. **22**, 79.

1904.

65) Haber, van Oordt, Z. anorg. Chem. **43**, 111.
66) Lunge, Reinhardt, Z. angew. Chem. **17**, 1041.
67) Küster, Z. anorg. Chem. **42**, 453.
68) Sestini, Z. angew. Chem. **17**, 1380.
68a) Perman, Atkinson, Proc. Roy. Soc. **74**, 110.

1905.

69) Baur, Voermann, Z. phys. Chem. **52**, 467.
70) Haber, van Oordt, Z. anorg. Chem. **44**, 341.
71) D'Ans, Diss., Darmstadt, S. 48, s. auch 86).
72) Bodenstein, Pohl, Z. Elektrochem. **11**, 673.
73) Berl, Z. angew. Chem. **18**, 254.
74) Berl, Z. anorg. Chem. **44**, 267.
75) Haber, van Oordt, Z. anorg. Chem. **47**, 42.
76) Perman, Proc. Roy. Soc. Lond. A **76**, 167.
77) Bone, Wheeler, Proc. Roy. Soc. London (A) **77**, 146; Phil. Trans. (A) **206**, 1.
78) Sestini, Z. angew. Chem. **18**, 823.
78a) Bone, H. L. Smith, J. chem. Soc. **87**, 910.

1906.

79) Pring, Hutton, J. chem. Soc. **89**, 1591.
80) Braune, Stahl u. Eisen **26**, 1357.
81) White, Kirschbraun, J. Amer. chem. Soc. **28**, 1343.
83) N. Smith, Proc. chem. Soc. **22**, 39; J. chem. Soc. **89**, 473.

1907.

84) M. Mayer, V. Altmayer, Ber. chem. Ges. **40**, 2134.
85) Nernst, Z. Elektrochem. **13**, 521.
86) Keppeler, D'Ans, Z. physik. Chem. **62**, 89.
87) Beckmann, Diss., Leipzig.
88) Sieverts, Z. physik. Chem. **60**, 129.
89) Manchot, Kampschulte, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2891.

1908.

90) M. Mayer, Habilitationsschrift, Karlsruhe.
91) Bone, Coward, J. chem. Soc. London **93**, 1975.
92) Keppeler, Z. angew. Chem. **21**, 532, 577.
93) L. Wöhler, W. Plüddemann, P. Wöhler, Z. physik. Chem. **62**, 653.
94) D'Ans, Z. angew. Chem. **21**, 532 und 577.
95) L. Wöhler, W. Plüddemann, P. Wöhler, Ber. dtsch. Chem. Ges. **41**, 703.
96) Manchot, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3948.

1910.

97) Bone, Coward, J. chem. Soc. **97**, 1219.
98) Pring, J. chem. Soc. **97**, 498.
99) Wolk, Bull. Soc. chim. (4) **7**, 830; Diss. Nancy.
100) Friedrich, Metallurgie **7**, 323.
101) Wehrheim, Diss. Darmstadt.
102) Sieverts, Z. Elektrochem. **16**, 707.
103) Sabatier, Mailhe, Ann. Chim. Phys. (8) **20**, 289, 352.

1911.

104) Holtz, Diss.
105) Engels, Diss., Karlsruhe.
106) Kern, Walter, The School of Mines Quarterly, 1911, S. 364.
107) F. Müller, Diss., Leipzig.
108) Easterfield, Taylor, J. chem. Soc. **100**, 2298.
109) Mc Dermott, J. Amer. chem. Soc. **33**, 515.

1912.

110) Bodenstein, Kranendieck, Nernst-Festschrift 1912, S. 99.
111) Jurisch, Diss., Leipzig.
112) Pring, Fairlie, J. chem. Soc. **101**, 91.
113) Reinders, Cats, Chem. Weekbl. **9**, 47.
114) Meneghini, Gazz. chim. Ital. **42**, I, 126.
114a) M. u. O. Guillet, J. of Gas Lightning **118**, 986.

1913.

115) Ipatiew, J. prakt. Chem. (2) **87**, 479.
116) Meneghini, Gazz. chim. Ital. **43**, I, 81.
117) Wolfram, Diss., Leipzig.
118) Andrew, Ferrum **10**, 151.
118a) Bad. A. S. F., D.R.P. 268929; 271516; 279582; 292615; 293943; 300032; 303952; Chem. Zbl. **1914**, I, 435, 1233; **1914**, II, 1173; **1916**, II, 859; **1919**, IV, 777; **1921**, IV, 106.

1914.

119) Moldenhauer, Groebe, Z. angew. Chem. **27**, 334.
120) Strauss, Stahl u. Eisen **34**, 1817.
121) Strauss, Z. angew. Chem. **27**, 642.
122) Jurisch, Stahl u. Eisen **34**, 252.
122a) Bad. A. S. Fabr. D.R.P. 283824; Chem. Zbl. **1915**, I, 1031.

1915.

123) Evans, J. Soc. chem. Ind. **34**, 9.
123a) Hilpert, Ber. chem. Ges. **48**, 1281.

1917.

124) Maxted, J. Soc. chem. Ind. **36**, 777.

1918.

125) Maxted, J. Soc. chem. Ind. 37, 232.
126) Raschig, Z. phys. chem. Unterr. **31**, 138.
127) Bosch, Z. Elektrochem. 24, 361.
128) Hampel, Steinau, Chem. Ztg. **42**, 594.

1919.

129) Maxted, Catalytic hydrogenation and reduction (London 1919).
130) Henderson, Catalysis in Industrial Chemistry (London 1919).

1920.

131) Noyes, L. B. Smith, J. Amer. chem. Soc. **43**, 475.
132) = 240).
133) Neumann, Rose, Z. angew. Chem. 33, 41.
134) Maxted, J. Soc. chem. Ind. **39**, 95.
135) Pease, Taylor, J. phys. Chem. **24**, 241.

1921.

136) Maxted, Ammonia and the Nitrates, S. 34.
137) Wright, R. C. Smith, J. chem. Soc. **119**, 1683.
138) Vegard, Z. Physik **5**, 17.
139) Keizô Iwasé, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) **15**, 531.
139a) Blau, Weingand, Z. Elektrochem. 27, 1.

1922.

140) Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **124**, 25.
141) Zawadzki, Wolmer, Roczniki Chemji **2**, 145, 158; Chem. Zbl. **1924**, I, 1163.
142) Larson, Tour, Chem. met. Eng. **26**, 647, 683; Larson u. a., Chem. met. Eng. **26**, 493, 555, 588, 685.
143) Matsubara, Z. anorg. allg. Chem. **124**, 39.

1923.

144) Fry, Stahl u. Eisen **43**, 1271.
144a) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. 4, 276.
145) Brill, Naturwiss. **16**, 593 (1928).
146) F. Fischer, Tropsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2428.
147) Larson, Dodge, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2918.
148) Neville, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2330.
148a) Benton, J. Amer. chem. Soc. **45**, 887, 900.
148b) Otto, Fry, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1134.
148c) Liljenroth, D.R.P. 406411 u. 409344; Chem. Zbl. **1924**, I, 2625; **1925**, I, 1784.

1924.

149) Eastman, Evans, J. Amer. chem. Soc. **46**, 896.
150) Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, 1924.
151) Gauger, J. Amer. chem. Soc. **46**, 674.
152) Larson, Ind. eng. Chem. **16**, 1002.
153) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **5**, 201.
153a) Pascal, Synthèses et Catalyses Industrielles (Paris 1924).
154) Larson, Dodge, J. Amer. chem. Soc. **46**, 367.
154a) Remy, Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **136**, 149.

1925.

155a) H. W. Walker, J. physic. Chem. **31**, 961.
156) Kunsman, Science **62**, 269.
157) Hinshelwood, Burk, J. chem Soc. **127**, 1105.
158) O. Schmidt, Z. phys. Chem. **118**, 193.
159) Wyckoff, Crittenden, J. Amer. chem. Soc. 47, 2866.
160) A. Schmidt, Z. angew. Chem. **38**, 1146.
161) Remy, Gönningen, Z. anorg. allg. Chem. **148**, 279; **149**, 283.
163) Hara, Sinozaki, Techn. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 5, 71.
164) Larson, Richardson, Ind. eng. Chem. **17**, 971.
165) Schönfelder, Ber. Ges. Kohlentechnik, S. 514.
165a) Baudisch, Welo, Chem. Ztg. **49**, 661.
166) F. Fischer, Tropsch, Dilthey, Brennstoff-Chem. **6**, 265.
167) Chakravarty, Ghosh, Quarterly J. Indian Chem. Soc. **2**, 150.
168) Tropsch, v. Philippowich, Abh. z. Kenntn. d. Kohle 7, 44.

1926.

169) Almquist, Black, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2814, 2820.
169a) Neumann, Domke, Z. angew. Chem. **39**, 368.
169b) Neumann, Steuer, Z. angew. Chem. **39**, 374.
170) Almquist, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2820.
171) Larson, Brooks, Ind. eng. Chem. **18**, 1305; **16**, 1002 (1924).
172) Almquist, Crittenden, Ind. eng. Chem. **18**, 1307.
173) Kunsman, J. physic. Chem. **30**, 525.
174) Kistiakowsky, J. physic. Chem. **30**, 1356; Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **13**, 1.
175) Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 77.
176) Elöd, Banholzer, Z. Elektrochem. **32**, 555.
177) Andrussow, Z. angew. Chem. **39**, 321.
178) Andrussow, Ber. chem Ges. **59**, 458.
179) K. A. Hofmann, Linnemann, Galotti, Hagenest, U. Hofmann, Ber. chem. Ges. **59**, 204.
180) Evans, Newton, Ind. eng. Chem. **18**, 513.
181) Rideal, Taylor, Catalysis in theory and practise (London 1926).
182) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **7**, 97.
182a) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **7**, 299.
183) Hara, Sinozaki, Techn. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **6**, 95.
184) Mittasch, Ber. chem. Ges. **59**, 13.
185) Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 464.
186) F. Fischer, Tropsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 830, 832, 923.
187) Farup, Tidskrift for Kemi og Bergvaesen **6**, 1, 15.
188) Grün, Z. angew. Chem. **39**, 421.
188a) Uchida, J. phys. Chem. **30**, 1297.
188b) Ipatieff u. Mitarbeiter, Ber. chem. Ges. **59**, 595, 1424; **63**, 1104 (1930).
188c) Burrows, Brown, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1790.

1927.

189) Bodenstein, Z. angew. Chem. **40**, 174.
189a) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **8**, 1, 165.
190) Kunsman, J. Franklin Inst. **203**, 635.
191) Dew, Taylor, J. physic. Chem. **31**, 277.
192) Taylor, Z. physik. Chem. **125**, 341.
193) Burk, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **13**, 67.
194) Schwab, Z. physik. Chem. **129**, 161.
195) Uchida, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. **30**, 46B; Chem. Zbl. **1929**, II, 2011.
196) Kunsman, Science **65**, 527.
197) Andrussow, Z. angew. Chem. **40**, 166.
198) Andrussow, Ber. chem. Ges. **60**, 536; **60**, 2005.
199) Andrussow, Z. anorg. allg. Chem. **166**, 60.
200) Andrussow, Bodenstein, Z. angew. Chem. **40**, 174.
201) Raschig, Z. angew. Chem. **40**, 1183.
202) K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **60**, 1190.
203) Schenck, Krägeloh, Eisenstecken, Klas, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 147.
204) V. M. Goldschmidt, Z. techn. Phys. **7**, 264.
205) Scheibler, Z. angew. Chem. **40**, 1072.
206) Willey, J. chem. Soc. **1927**, 2188.
207) Schenck, Dingmann, Z. anorg. allg. Chem. **166**, 113.
208) Pease, Stewart, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2783.
209) Bone, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 474.
209a) Dominik, Przemysl Chemiczny **11**, 557.
209b) Benton, Ind. eng. Chem. **19**, 494.
209c) Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie. (Übersetzt von Finkelstein). 2. Aufl. (Leipzig 1927, Akad. Verlagsges.)

1928.

210) Brill, Z. Kristallogr. **68**, 379.
211) Hägg, Nature **122**, 962.
212) Mittasch, Kuß, Emert, Z. Elektrochem. **34**, 829.
212a) Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. (Leipzig 1928, Akad. Verlagsges.)
212b) Audibert, Etudes de l'action des catalysateurs (Paris 1928).

213) Frankenburger, Andrussow, Dürr, Z. Elektrochem. **34**, 632.
213a) Erdely, Nash, J. Soc. chem. Ind. **47**, 219T.
213b) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **9**, 21.
214) Burk, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **14**, 304.
215) Kunsman, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2100.
216) Frankenburger, Ullmanns Enzyklop. d. techn. Chem. I, 383.
217) Andrussow, Z. angew. Chem. **41**, 205, 262.
218) Raschig, Z. angew. Chem. **41**, 207.
219) Neumann, Köhler, Z. Elektrochem. **34**, 218.
220) Birge, Nature **122**, 842.
221) Gaviola, Nature **122**, 313.
222) Brill, Z. Kristallogr. **68**, 379.
223) Eisenhut, Kaupp, Z. physik. Chem. **133**, 456.
224) Mittasch, Kuß, Z. Elektrochem. **34**, 159.
225) Neumann, Panzner, Goebel, Z. Elektrochem. **34**, 696.
226) Neumann, Goebel, Z. Elektrochem. **34**, 734.
227) Frankenburger, Z. angew. Chem. **41**, 528.
228) Mittasch, Frankenburger, Z. physik. Chem. (A) **139**, 386.
229) Roginsky, Schulz, Z. physik. Chem. (A) **138**, 21.
230) Mittasch, Kuß, Emert, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 193.
231) Green, Industrial Catalysis (London 1928).
232) C. Müller, Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chemie (2. Aufl.) I, 363.
233) Hagen, Diss., Jena.
234) Hägg, Nature **121**, 826; **122**, 314, 962.
235) Brill, Mark, Z. physik. Chem. **133**, 443.
236) Schenck, Dingmann, Z. anorg. allg. Chem. **171**, 239, 246.
236a) U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1180.
237) Bodenstein, Naturwiss. **16**, 104.
237a) Bahr, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle **8**, 283.

1929.

238) Mittasch, Frankenburger, Z. Elektrochem. **35**, 920.
238a) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **10**, 444.
239) Hägg, N. Act. Reg. Soc. Sc. Ups. (4) **7**, Nr. 1; Z. physik. Chem. B **8**, 455 (1930).
240) Frankenburger, Mayrhofer, Z. Elektrochem. **35**, 590.
241) Kunsman, J. Amer. chem. Soc. **51**, 688; Science **65**, 527 (1927).
242) Schwab, Pietsch, Z. Elektrochem. **35**, 135.
243) Frankenburger, Z. angew. Chem. **42**, 29.
244) Leschewski, K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **62**, 2509.
245) K. A. Hofmann, Korpiun, Ber. chem. Ges. **62**, 3000.
246) London, Z. Elektrochem. **35**, 552.
247) Hägg, Z. physik. Chem. (B) **6**, 221.
248) G. Mayer, Z. Kristallogr. **70**, 383.
249) Schenck, Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 39.
250) Neumann, Z. Elektrochem. **35**, 42.
251) Taylor, Z. Elektrochem. **35**, 542.
252) Roginsky, Sapogenikoff, Kutscherenko, Ukrain. chem. J. **4**, 99; Chem. Zbl. **1929**, II, 2747.
253) Neumann, Manke, Z. Elektrochem. **35**, 751.
254) Bonhoeffer, Harteck, Z. physik. Chem. (B) **4**, 113.
255) Martin, Arch. Eisenhüttenwes. **3**, 407.
256) Hägg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. (IV) **7**, Nr. 1 (s. Nr. 239).
257) Rupp, Z. Elektrochem. **35**, 586.
258) Schätzel, Diss., Berlin.
259) Tammann, Z. Elektrochem. **35**, 21.
260) Schenck, Dingmann, Kirscht, Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 97.
261) Krings, Kempkens, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 225.
263) Kubota, Yamanaka, Bull. Chem. Soc. Japan **4**, 211.
264) Hüttig, Zörner, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 180.
264a) Schenck, Franz, Willeke, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 11.
264b) Tutiya, Bull. Inst. phys.-chem. Res. (Abstr.) Tokyo **2**, 76; **10**, (1931) Nr. 7, 58; Chem. Zbl. **1930**, I, 481; **1931**, II, 2114.

1930.

265) Kunsman, Lamar, Deming, Phil. Mag. (7) **10**, 1015.
265a) F. Fischer, Tropsch, Brennstoff-Chem. **11**, 489.
266) Emmett, Brunauer, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2682.
267) Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, 383, 460.
268) Eisenhut, Kaupp, Z. Elektrochem. **36**, 392.
269) Emmett, Hendricks, Brunauer, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1456.
270) G. Hägg, Z. physik. Chem. (B) **8**, 455.
271) Mittasch, Z. Elektrochem. **36**, 569.
272) v. Nagel, Z. Elektrochem. **36**, 754.
273) Bodenstein, Z. Elektrochem. **36**, 756.
274) Kaplan, Physic. Rev. (2) **35**, 957.
275) Born, Franck, Nachr. Gött. Ges. **1930** S. 77.
276) Roginsky, Rosenkewitsch, Z. physik. Chem. (B) **10**, 47.
277) Hägg, Z. physik. Chem. (B) **8**, 455.
278) Emmett, J. chem. Educ. **7**, 2571.
279) Rupp, Ann. Physik (5) **5**, 453.
280) Neumann, Jüttner, Z. Elektrochem. **36**, 87.
281) Mittasch, Z. Elektrochem. **36**, 569.
282) Brückner, Katalyt. Reaktionen i. d. org. chem. Industrie (Dresden u. Leipzig 1930, Th. Steinkopff).
283) Farkas, Z. physik. Chem. (B) **10**, 419.
284) Krüll, Diss., Jena.
284a) Bredig, Elöd, Z. Elektrochem. **36**, 1003.
284b) Gluud, Otto, Ritter, Ber. chem. Ges. **62**, 2483.
284c) Ellis, Hydrogenisation (New York 1930, van Nostrand).
285) Frankenburger, Dürr, Die Katalyse. Berlin 1930, Urban u. Schwarzenberg.
286) Finzel, J. Amer. chem. Soc. **52**, 150.
287) Gluud, Schönfelder, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik **3**, 96.
288) Kodama, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **14**, 169.
289) Kodama, J. Soc. chem. Ind. Japan **33**, 399B.
289a) Passerini, Gazz. chim. ital. **60**, 544.

1931.

290) Dixon, Steiner, Z. physik. Chem. (B) **14**, 327.
291) Winter, Z. physik. Chem. (B) **13**, 401.
292) Frankenburger, Mayrhofer, Schwamberger, Z. Elektrochem. **37**, 473.
293) Brunauer, Jefferson, Emmett, Hendricks, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1778.
294) Sieverts, Z. physik. Chem. (A) **155**, 299; Sieverts, Hagen, Z. physik. Chem. (A) **155**, 314.
295) Polanyi, Eyring, Z. physik. Chem. (B) **12**, 279.
296) Born, Weißkopf, Z. physik. Chem. (B) **12**, 206.
297) Roginski, Rosenkewitsch, Z. physik. Chem. (B) **15**, 103.
298) Bates, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 329.
299) Hägg, Z. physik. Chem. (B) **12**, 33.
300) G. M. Schwab, Katalyse. Berlin 1931, S. 191.
301) Eisenhut, Kaupp, Z. Elektrochem. **37**, 466.
302) Passerini. Gazz. chim. ital. **62**, 85.
303) Bonhoeffer, Farkas, Z. physik. Chem. (B) **12**, 231; **14**, 371.
304) Taylor, Sherman, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1614.
305) Emmett, Hendricks, Brunauer, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1456.
306) Köster, Arch. Eisenhüttenwes. **4**, 537.
307) O. Kausch, Die Kontaktstoffe der katalytischen Herstellung von Schwefelsäure, Ammoniak und Salpetersäure (Halle 1931, W. Knapp).
308) Zawadzki, Borucki, Przemysl Chemyczny **15**, 76; Chem. Zbl. **1931**, II, 206.
309) Dünwald, Wagner, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 321.
310) Esser, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 73.
311) Krings, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 191.
312) Kirscht, Diss., Münster i. W.
313) Adkins, Peterson, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1512.

314) Kodama, Fujimura, J. Soc. chem. Ind. Japan 34, 14B.
314a) Yoshimura, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 34, 193B, 271B, 484B; 35, 85B; 36, 14B; Chem. Zbl. 1931, II, 2114; 1932, I, 1194, 3263; 1933, I, 3045. — Vgl. auch [349]), [351]).
314b) F. Fischer, Brennstoff-Chem. 12, 225.
314c) Zawadzki, Modrzejewski, Roczniki Chemji 11, 505; Chem. Zbl. 1931, II, 2693.

1932.

315) Engelhard, Wagner, Z. physik. Chem. (B) 18, 369.
316) Mittasch, Keunecke, Z. Elektrochem. 38, 666.
317) Brill, Z. Elektrochem. 38, 669.
318) E. Müller, K. Schwabe, Z. Elektrochem. 38, 861.
319) Schenck, Kurzen, Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. 206, 273.
320) Benton, White, J. Amer. chem. Soc. 54, 1820.
321) Frankenburger, Hodler, Trans. Farad. Soc. 28, 229.
322) Gray, Thompson, J. physic. Chem. 36, 889.
323) Gray, Chemistry and Industry 51, 537.
324) Brewer, J. Amer. chem. Soc. 54, 1888.
325) Datta, Nature 129, 876.
326) Bonhoeffer, Farkas, Trans. Faraday Soc. 28, 242.
327) Ekstein, Polanyi, Z. physik. Chem. (B) 15, 334.
328) Polanyi, Naturwiss. 19, 289.
329) Wigner, Z. physik. Chem. (B) 19, 203.
330) Cremer, Polanyi, Z. physik. Chem. (B) 19, 443.
331) Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 28, 333.
332) Brill, Z. Elektrochem. 38, 669.
333) Schenck, Dingmann, Kirscht, Kortengräber, Z. anorg. allg. Chem. 206, 73.
334) Eckell, Z. Elektrochem. 38, 918.
335) Kröger, Z. anorg. allg. Chem. 205, 369; 206, 289.
336) Neumann, Z. Elektrochem. 38, 304.
337) Emmett, Harkness, J. Amer. chem. Soc. 54, 403.
338) Gedye, Rideal, J. chem. Soc. 1932, 1169 (s. auch 1158, 1160).
339) Emmett, Synth. Ammonia, Fixed Nitrogen. Herausg. H. Curtis, The Chem. Catalogue Co., New York 1932, S. 150.
340) Adadurow, Chem. J. Ser. W., J. physic. chem. [russ.] 2, 142; Chem. Zbl. 1933, I, 1240.
341) Schenck, Arch. Eisenhüttenwes. 5, 209.
342) Hilditch-Naujoks, Die Katalyse in der angew. Chemie. (Leipzig 1932).
342a) Adadurow, Galamejewa, Gernet, Chem. J. Ser. B., J. angew. Chem. [russ.] 5, 149, 736, 897; Chem. Zbl. 1933, I, 1242, 2213; 1933, II, 1468.
342b) F. Fischer u. a., Brennstoff-Chem. 13, 61, 428, 461.
342c) Mittasch, Theis, Von Davy u. Döbereiner bis Deacon; ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse (Berlin 1932, Verlag Chemie).
342d) Engelder, Miller, J. physic. Chem. 36, 1345.
342e) Engelder, Miller, J. physic. Chem. 36, 1353.
342f) Galle, Hydrierung der Kohlen, Teere, Mineralöle (Dresden, Leipzig 1932, Steinkopff).
342g) Beck, Ullmanns Encykl. d. techn. Chem. IX, 5.

1933.

343) Tiede, Hey, Ber. chem. Ges. 66, 85.
344) Frankenburger, Z. Elektrochem. 39, 45, 97, 269.
345) Tobler, Z. Elektrochem. 39, 148.
346) Kröger, Z. Elektrochem. 39, 670.
347) Eckell, Z. Elektrochem. 39, 433, 807, 855.
348) Emmett, Brunauer, J. Amer. chem. Soc. 55, 1738.
349) Yoshimura, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 36, 48B; Chem. Zbl. 1933, II, 329.
350) Decarrière, Antheaume, C. r. 196, 1889.
351) Yoshimura, J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36, 282B, 306B; Chem. Zbl. 1933, II, 2307.

353) Taylor, Diamond, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2613.
354) Bahr, Jessen, Ber. chem. Ges. **66**, 1238.
355) Lory, J. physic. Chem. **37**, 685.
356) Ipatieff, Freitag, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 388.
357) Epstein, Upolownikow, J. chem. Ind. [russ.] **10**, Nr. 2, 41; Chem. Zbl. **1933**, II, 3803.
358) Emmett, Love, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4043.
359) Loane, J. physic. Chem. **37**, 615.

1934.

360) F. Fischer, K. Meyer, Ber. chem. Ges. **67**, 253.
361) Klemenc, Rupp, Angew. Chem. **47**, 181.
362) Finkelstejn, Rubanik, Chrisman, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.] **3**, 425; Chem. Zbl. **1934**, I, 340.
363) Dobytschin, Frost, Z. Elektrochem. **40**, 89.
364) E. Müller, K. Schwabe, Z. Elektrochem. **40**, 91.
365) Harkness, Emmett, J. Amer. chem. Soc. **56**, 490.

Bedeutung des Eisens in der belebten Welt

Albert Reid, Darmstadt

Verbreitung des Eisens in der belebten Welt

Nicht nur der Organismus des Menschen und der höheren Tiere, auch die Pflanzen und niedrigsten einzelligen Lebewesen (vielleicht mit Ausnahme einiger anaerob lebender Bakterien) benötigen zur Erhaltung ihres Lebens einer bestimmten Menge Eisen. Von den lebensnotwendigen Schwermetallen ist das Eisen, das im allgemeinen mengenmäßig überwiegende Schwermetall, als erstes in der Asche tierischer Gewebe erkannt worden.

Der menschliche Körper enthält etwa 0,005% Eisen. Das Eisen kommt nicht nur als Bestandteil des Blutes im Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, vor (etwa 75% des Gesamteisens beim Menschen), sondern findet sich in allen atmenden Zellen z. B. also auch in solchen, die vom Blutkreislauf nicht berührt werden: in der Hornhaut, der Linse usw. Auch in den Ausnahmefällen, in denen der Blutfarbstoff der betreffenden Lebewesen Kupfer oder Vanadium enthält, findet man Eisen in nachweisbarer Menge. — Unter den einzelnen Organen des tierischen Körpers zeichnen sich durch erhöhten Eisengehalt besonders die Leber, das rote Knochenmark und die Milz aus. Diese Organe sind am Ab- und Aufbau des Hämoglobins beteiligt, ihr Eisen entstammt also dem Blutfarbstoff. Die Milz enthält außerdem einen großen Vorrat an roten Blutkörperchen, der den Eisengehalt dieses Organs erhöht. In extremen Fällen sind in der Leber bis zu 1% Eisen, berechnet auf Trockensubstanz, festgestellt worden[1]), zumeist bewegt sich der Eisengehalt jedoch in der Größenordnung von 0,05% (ber. auf Trockensubstanz). Fötale Organe der Säugetiere enthalten erhöhte Eisenmengen, da der Säugling ein großes Eisendepot für die Vermehrung seines Blutes benötigt und die Milch verhältnismäßig eisenarm ist. — Der Eisengehalt niederer Lebewesen ist größenordnungsmäßig der gleiche wie bei den höher entwickelten Tieren: Hefe z. B. enthält 0,01% Eisen (ber. auf Trockensubstanz)[2]).

Die Pflanzen benötigen zum Leben ebenfalls Eisen, Pflanzenasche enthält größenordnungsmäßig 0,05% Fe_2O_3, doch kann der Eisengehalt nach dem Standort der Pflanze erheblich schwanken[3, 4]). Als Nährsalz wirkt nur Ferro-Eisen, Ferri-Eisen ist giftig. — In den Pflanzen sowohl als auch Tieren kommt das Eisen hauptsächlich in komplexer Bindung an Porphyrine, den sogenannten Häminen (s. u.) vor, die ihrerseits z. T. wieder an hochmolekulare Stoffe z. B. Proteine gekoppelt sind. Ein Teil des Eisens im Organismus jedoch ist dialysabel (z. B. Teile des Blut-, Liquor- und Kammerwassereisens), muß also als niedermolekulares Komplexsalz oder in ionisierter Form vorliegen. Das Eisen in dieser Form dürfte im wesentlichen Vorratseisen sein.

Ausscheidung und Aufnahme des Eisens im Tierkörper

Der Mensch scheidet täglich etwa 0,01 g Eisen (vornehmlich im Kot) aus. Zum Ausgleich seines Eisenhaushaltes muß er daher die gleiche Menge aufnehmen. Diese ist in der üblichen gemischten Kost enthalten. Bei einseitiger,

Literatur S. B 765.

eisenarmer Ernährung (im Tierversuch z. B. bei ausschließlicher Milchdarreichung) treten pathologische Störungen auf, die als sekundäre (alimentäre) Anämien bezeichnet werden. Die Hauptmenge des Eisens wird zur Bildung des Hämoglobins benötigt, bei Eisenmangel nimmt daher nach Verbrauch der Reserven der Hämoglobingehalt ab. Hämoglobinmangel ist ein wichtiges Symptom der Anämien, trotzdem reagieren nicht alle Anämien auf erhöhte Eisenzufuhr. Die gefürchtete perniziöse Anämie läßt sich durch Eisenzufuhr nicht heilen. Dagegen reagieren die alimentären Anämien prompt und sicher auf Eisenzufuhr. — Bemerkenswerter Weise besteht ein erheblicher Unterschied in der Wirkung von Ferrosalzen und Ferrisalzen bei der peroralen Verabreichung. Im allgemeinen wirken die Ferrosalze besser als die entsprechenden Ferriverbindungen und Starkenstein[5]) (vgl. [4])) vertritt sogar den Standpunkt, daß alle Ferrisalze, auch die Komplexverbindungen per os vollkommen unwirksam sind. Die Unterschiede in der Wirkung liegen an den Resorptionsverhältnissen, Ferri-Eisen wird augenscheinlich nicht resorbiert. Der Arzt verwendet daher vorwiegend Ferrosalze z. B. Ferrochlorid oder Ferrocarbonat (bekannt in Form der „Blaudschen Pillen", vgl. auch [6])). Besonders beliebt als Heilmittel ist das reine, elementare Eisen, im Arzneischatz als „Ferrum reductum" bekannt. Vor den Ferrosalzen besitzt das elementare Eisen den Vorzug der unbeschränkten Haltbarkeit. Die Salzsäure des Magens löst das Eisen zu Ferrochlorid, das dann resorbiert werden kann. Die Lösung im Magen ist allerdings recht unvollständig, weshalb meist grammweise Dosen Ferrum reductum verabreicht werden. Die Hauptmenge des Eisens passiert den Magen-Darm-Kanal unverändert und wird, z. T. auch als Sulfid, im Kot ausgeschieden. Wegen ihrer Giftwirkung können Eisenionen enthaltende Lösungen nicht parenteral verabreicht werden. Über die Pharmakologie und Physiologie des Eisens unterrichtet eingehender die Abhandlung „Eisen" von E. Starkenstein[4]).

Eisenporphyrine

Wie schon erwähnt, kommt das Eisen in der belebten Welt vorwiegend in Bindung an Porphyrine, in Form der Hämine vor. Die Porphyrine leiten sich vom Porphin, einem 4 Pyrrolkerne enthaltenden Ringsystem der Konstitution I ab:

H 1 2 H H 3 4 H
H C= α
N H N H
HCδ βCH
N γ C= H N
H 8 7 H H 6 5 H, $C_{20}H_{14}N_4$

I.

CH_3 CH=CH_2 CH_3 CH=CH_2
H C
N H N H
HC CH
N C H N
CH_3 CH_2 CH_2 CH_3
CH_2—COOH CH_2—COOH

II

Das im Bluthämin enthaltene Protoporphyrin hat die Zusammensetzung $C_{34}H_{34}O_4N_4$ und die Konstitution II.

Literatur S. B 765.

Die genaue Konstitution der Porphyrine ist nach den Vorarbeiten von Nencki, Küster, Piloty und Willstätter besonders durch die Arbeiten von H. Fischer und seiner Schule bekannt geworden[7]). Fischer gelang nicht nur die Aufklärung der Konstitution verschiedener natürlich vorkommender oder aus Häminen erhaltener Porphyrine (Kopro-, Deutero-, Uro-, Hämatoporphyrin) sondern er führte auch die Synthese des Protoporphyrins und damit des Protohämins, des Blutfarbstoffes, durch[8]). Das Eisen in den Häminen ersetzt mit 2 Hauptvalenzen die beiden an den Stickstoffatomen befindlichen Wasserstoffatome des Porphyrin-Moleküls. Nebenvalenzbindungen zu den beiden anderen Stickstoffatomen sichern dem Eisen eine zentrale Lage.

Nach Konstitution und Farbe der Lösungen unterscheidet man zwischen roten, mischfarbenen und grünen Häminen. Rote Hämine enthalten den Porphinring wie in den bisher wiedergegebenen Porphyrinformeln. Als typisch für die roten Hämine kann das Ätiohämin gelten. Es ist formal ein decarboxyliertes und in den Seitenketten hydriertes Protohämin (Formel III).

III IV

Rote Hämine sind des weiteren z. B. Deuterohämin (enthält Wasserstoffatome an Stelle der beiden Äthylgruppen in Stellung 2 und 4 und Propionsäureketten in 6 und 7), Koprohämin (natives Abbauprodukt des Protohämins) und Rhodohämin (ein Abbauprodukt des Chlorophylls plus Eisen). Etwas längerwellige Absorptionsbanden als die genannten Hämine, also eine weniger ausgesprochen rote Farbe besitzt z. B. das Diacetyldeuterohämin.

Die mischfarbenen und die grünen Hämine unterscheiden sich von den roten durch Oxydation in der in Stellung 6 befindlichen Propionsäurekette und durch Ringschluß dieser Kette zum γ-Methin-Kohlenstoffatom. Die Anzahl der Doppelbindungen im Porphinring ist in den mischfarbenen Häminen noch erhalten. Als Beispiel sei das Formelbild des Phäohämin a wiedergegeben (IV). (Den Formeln sind die neuesten Anschauungen der Fischerschen Schule über die Konstitution des Chlorophyll a und b und deren Abbauprodukte zugrunde gelegt (vgl. [9])). Die grünen Hämine dagegen sind im Porphinring hydriert, und zwar am γ-Methinkohlenstoffatom im isozyklischen Ring, der dem der mischfarbenen Hämine gleicht. Als Beispiel sei die Formel des Phäophorbid b-Eisens wiedergegeben:

Literatur S. B 765.

HOHC C₂H₅ CH₃ C₂H₅
H
C
N N
HC Fe CH
N Cl N
HC
HC
C
CH₃ CH₂ O CH₃
CH₂ COOCH₃
COOH

Besonderes Interesse haben die mischfarbenen Hämine erlangt, weil nach den Versuchen von Warburg und Mitarbeitern[10]) das sauerstoffübertragende Ferment der Atmung in Hefezellen und in Essigbakterien, den zuerst untersuchten Objekten, ein mischfarbenes Hämin ist (vgl. u.). Wegen der nahen spektralen Verwandtschaft (Lage der Absorptionsbanden) zum sauerstoffübertragenden Ferment wurde ein natürlich vorkommendes mischfarbenes Hämin von Warburg eingehender untersucht, das Spirographishämin, der Farbstoff des grünen Blutes der Borstenwürmer. Die Analyse des Spirographis-Porphyrins ergab die Zusammensetzung $C_{32}H_{31}N_4O_5 \pm 1\ H$[11]).

Die erwähnten grünen Hämine sind im wesentlichen Chlorophyll (a bzw. b), dessen Phytol abgespalten und dessen Magnesium durch Eisen ersetzt ist.

Wegen des mutmaßlichen Vorkommens in lebenden Zellen ist noch die Klasse der im Porphinring in Stellung 2 oder 4 mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. Glycyl-) substituierten Hämine zu erwähnen. Zeile stellte derartige Verbindungen synthetisch dar[12]).

In den bisher erwähnten Eisenprophyrinen war dreiwertiges Eisen angenommen. Die dritte Valenz ist, wie in den wiedergegebenen Formeln gezeigt, durch Chlor abgesättigt. Eisenporphyrine mit zweiwertigem Eisen heißen Häme; sie werden z. B. durch Reduktion von Häminen gebildet. Die Häme enthalten das Eisen verhältnismäßig locker gebunden. Um aus Häminen Eisen abzuspalten, reduziert man sie daher zunächst zu den entsprechenden Hämen, die an Säuren ihr Eisen abgeben. — Die biologisch wichtige Eigenschaft der Häme ist ihre Autoxydation durch molekularen Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zur Ferristufe. Vielleicht bilden sich bei dieser Oxydation zunächst Anlagerungsprodukte von O_2 an das Häm-Eisenatom. In einigen Häm-Eiweißkomplexen, z. B. im Hämoglobin, nämlich ist die Ferroform so stabilisiert, daß sie nicht durch molekularen Sauerstoff zur Ferristufe oxydiert wird. Die Klasse der „Hämoglobine" bildet stabile Sauerstoffanlagerungsprodukte, die 1 Mol O_2/1 Atom Fe reversibel binden d. h. bei niedrigem Sauerstoffdruck dissoziieren. Ähnlich wie mit Sauerstoff verbinden sich die Häme, und zwar auch die freien Häme mit Kohlenoxyd zu Anlagerungsverbindungen, die recht stabil sind. Diese Kohlenoxydverbindungen sind lichtempfindlich; beim Bestrahlen mit Licht absorbierbarer Wellenlängen wird Kohlenoxyd abgespalten. Im Dunkeln wird das Kohlenoxyd wieder aufgenommen. — Blausäure verbindet sich zu relativ festen Komplexen mit Häminverbindungen. Häme zeigen eine geringere Affinität zu Blausäure. Die Atmungshemmung durch Blausäure

Literatur S. B 765.

(vgl. unten) beruht auf der Blockierung dreiwertigen Hämineisens, das hierdurch der Reaktion mit den organischen Brennstoffen entzogen wird.

Hämin-Stickstoffbasen-Komplexe

Im Blute findet sich der eigentliche Farbstoff, das Protohäm, in Bindung an ein Protein, das Globin. Die Neigung der Hämine und Häme, sich mit stickstoffhaltigen Basen zu verbinden, ist sehr groß. Schon mit Ammoniak, Hydrazin und ähnlichen einfachen Stickstoffbasen gehen die Eisenporphyrine Verbindungen ein, wie man an dem Absorptionsspektrum ihrer Lösungen sehen kann. Verbindungen von Häminen mit organischen Stickstoffbasen z. B. auch mit denaturiertem Globin, nennt man Hämochromogene[13]). Diese Stoffe sind durch scharfe Absorptionsbanden gekennzeichnet. Bekannt sind besonders die Pyridin- und Nicotin-Hämochromogene. Man stellt häufig zur Identifizierung von Häminen z. B. in Zellextrakten durch Zugabe von Reduktionsmittel und Pyridin das Hämochromogenspektrum her. Die im Handspektroskop festzustellende Lage der Absorptionsbanden ermöglicht dann die Erkennung des Hämins.

Die Hämochromogene bilden sich aus den Komponenten bei ausreichendem Überschuß der einen. Sie enthalten in den untersuchten Fällen 2 Mole Stickstoffbase (Pyridin)/Atom Eisen[13]), während im Hämoglobin auf jede Molekel Globin ein Atom Fe entfällt. Wie die Häme sind auch die Hämochromogene leicht, schon durch Luftsauerstoff, zu oxydieren. Merkwürdigerweise ist, wie erwähnt, das Ferro-Eisen im Hämoglobin gegen Luftsauerstoff beständig. Hämoglobin wird durch molekularen Sauerstoff oxygeniert, nicht oxydiert. Die mehrfach[14]) untersuchte Dissoziation der Verbindung HbO_2 (Hb = Hämoglobin) ist abhängig von der Reaktion der Lösung; bei steigender Azidität steigt die Dissoziation des HbO_2. Diese Eigenschaften sind für die physiologische Funktion des Hämoglobins von Wichtigkeit. Das reduzierte Hämoglobin belädt sich in der Lunge mit Sauerstoff unter Bildung von Oxyhämoglobin (HbO_2). In den Kapillaren, wo niedriger Sauerstoffdruck herrscht, wird Sauerstoff abgegeben und dafür die aus der Verbrennung in den Zellen stammende Kohlensäure vom Blut aufgenommen. Die Kohlensäure verschiebt die Reaktion des Blutes nach der sauren Seite und fördert so die Abgaben von Sauerstoff durch Spaltung von HbO_2. In der Lunge wird die Kohlensäure wieder vom Blute an die Ausatmungsluft abgegeben.

Beim Behandeln von Hämoglobin mit Oxydationsmitteln wie Kaliumferricyanid wird Methämoglobin gebildet[15]). Methämoglobin enthält Eisen in dreiwertiger Form. Das Globin ist im Methämoglobin nicht mehr so fest gebunden, wie im Hämoglobin; durch Behandlung mit Säuren kann man Methämoglobin in Hämin und natives Globin aufspalten[16]). Beim Zusammenbringen von Protohäm oder anderen Hämen mit nativem Globin entstehen wieder „Hämoglobine", deren „Echtheit" vor allem durch die Fähigkeit der reversiblen Sauerstoffbindung nachzuweisen ist[13, 17]).

Hämoglobin hat das Molekulargewicht 68000[18]). Da Hämoglobin 0,33% Eisen enthält, entfallen auf ein Molekül Hämoglobin 4 Globinmoleküle und 4 Häm-Moleküle mit zusammen 4 Eisenatomen. Am Verlauf der Sauerstoffdissoziationskurve ist zwar nicht zu erkennen, daß Oxyhämoglobine existieren, die pro Mol Hämoglobin weniger als 4 Mole O_2 enthalten. Trotzdem ist vielleicht der Umstand, daß 4 Eisenatome im Hämoglobin-Molekül enthalten sind, bedeutungsvoll, würde doch zur Oxydation der 4 Eisenatome eines analog gebauten autoxydablen Fermentes gerade ein Mol O_2 ausreichen.

Die gleichen Funktionen wie das Hämoglobin im Blut der höheren Tiere versehen bei manchen niederen Tieren andere Hämin-Verbindungen. Das im

---

Literatur S. B 765.

Chlorocruorin, dem Blutfarbstoff der Borstenwürmer, enthaltene Spirographishämin wurde schon erwähnt. In lebenden Zellen kommen noch weitere Häminverbindungen vor, die sogenannten Histohämatine oder Cytochrom-Hämine. Sie sind im Abschnitt Zellatmung genauer besprochen. — Über die verschiedenen erwähnten Häminverbindungen und ihre gegenseitigen Beziehungen unterrichtet das Schema auf Seite B 761.

Absorptionsspektren von Häminverbindungen

Da die in Zellen vorkommenden Häminverbindungen bisher zum größten Teil nur durch ihre Absorptionsbanden bekannt sind, sollen die spektralen Eigenschaften der verschiedenen Häminverbindungen kurz besprochen werden. Als Beispiel für ein typisches Häminspektrum ist das absolute Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des Hämoglobins wiedergegeben (Fig. B 174). Die Hauptbande (γ-Bande) liegt im violetten Teil des Spektrums und ist daher trotz ihrer Intensität nicht ohne weiteres mit dem Auge im spektral zerlegten Lichte zu erkennen. Gut sichtbar, weil im für das Auge empfindlichen Spektralbereich gelegen, sind die α- und β-Banden. Das Spektrum des

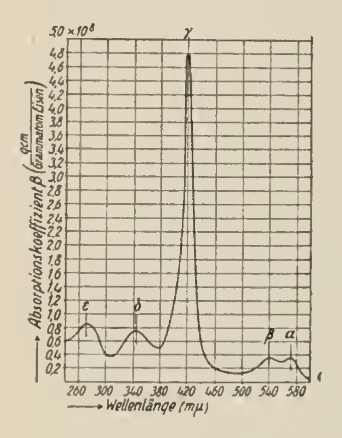


Fig. B 174. Absorptionsspektrum des Kohlenoxyd-Hämoglobins

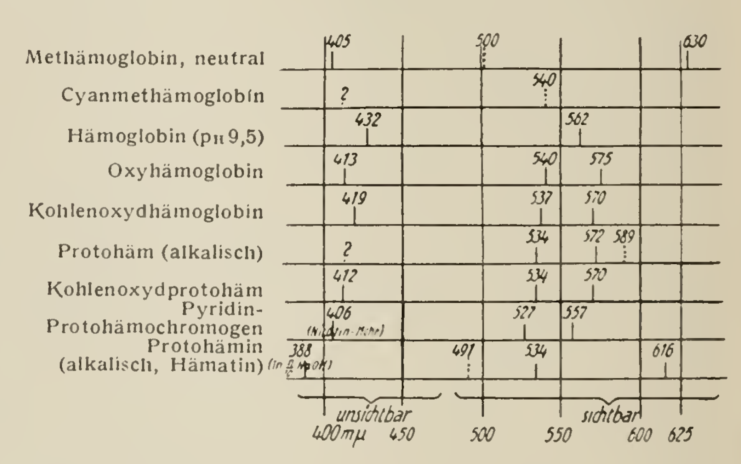
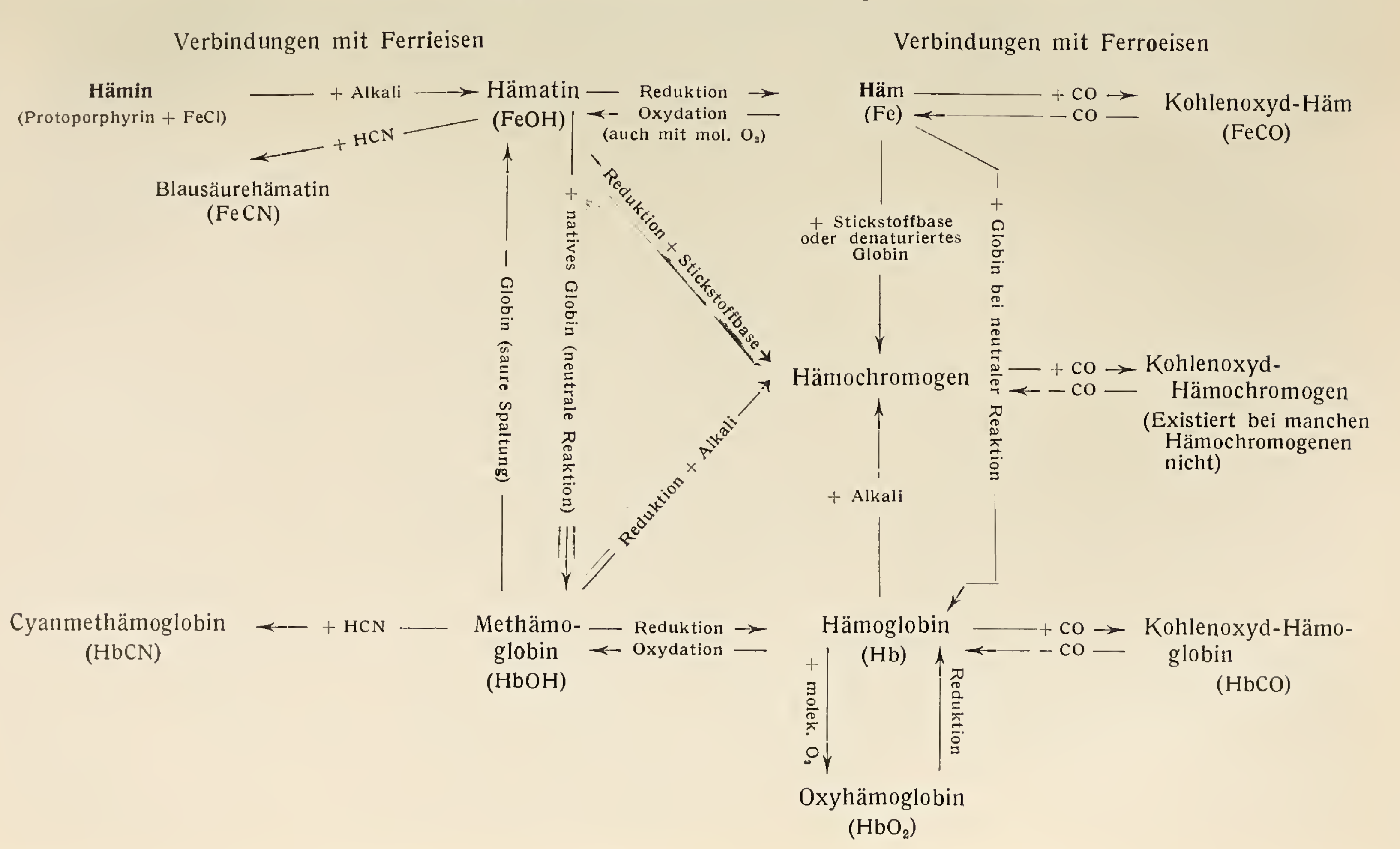


Fig. B 175. Schematische Übersicht über die Lage der Banden des Eisen-Proto-porphyrins in verschiedenen Verbindungen

Kohlenoxyd-Protohäms ähnelt dem des Kohlenoxyd-Hämoglobins, die α-Bande liegt bei 570 mμ, die β-Bande bei 534 mμ, die γ-Bande bei 412 mμ. Die α-Bande des Pyridin-Hämochromogens liegt bei 557 mμ. Die mischfarbenen Eisenporphyrine absorbieren längerwelliges Licht, ihre Banden sind bei gleichem Spektral-Typ nach dem langwelligen Ende des Spektrums verschoben. Die α-Bande des Pyridin-Spirographishämochromogens liegt bei 584 mμ, die γ-Bande des Kohlenoxyd-Spirographishämoglobins liegt bei 434 mμ. Die Banden der grünen Hämine sind noch weiter nach dem langwelligen Ende des Spektrums verschoben, die α-Bande des Phäophorbid-b-Eisens (Ferriform) liegt bei 600—620 mμ. Die Koppelung der Eisenporphyrine an stickstoffhaltige Basen bewirkt nur geringfügige Änderungen in der Lage der Banden. Im allgemeinen sind die Banden der Ferro-Form, also der Häme, schärfer als die der entsprechenden Hämine, was daher rührt, daß die Hämine teilweise Umlagerungen erfahren. Als Beispiel für die Änderungen in der Lage der Banden mit der Änderung der Eisenwertigkeit, der Koppelung an Stickstoffbasen, an Kohlenoxyd und Blausäure möge die skizzenhafte Zusammenstellung der Fig. B 175 dienen.

Literatur S. B 765.



Literatur S. B 765.

Zellatmung

Die universelle Verbreitung des Eisens in der belebten Welt findet ihre Erklärung darin, daß das Eisen ein Bestandteil des sauerstoffübertragenden Fermentes der Atmung ist. Zellatmung nennt man die Summe der Reaktionen, die aus Sauerstoff einerseits und den organischen Brennstoffen (z. B. Glucose) andererseits Wasser und Kohlensäure bilden. Die Zwischenreaktionen des Oxydationsprozesses sind uns nur zum Teil bekannt. Fest steht, daß die Reduktion des molekularen Sauerstoffs auf der Reaktion mit Ferro-Hämineisen beruht: $O_2 + 4\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH^-$. Im Abschnitt „Eisenporphyrine" ist bereits erwähnt worden, daß die Häme, von Ausnahmefällen abgesehen, autoxydabel sind. Die katalytische Wirkung des Eisens in der Atmung findet so eine Erklärung.

Die Theorie, daß Eisen ein Katalysator der Atmung ist, wurde zum erstenmal in präziser Form von Warburg[19]) aufgestellt, der die oxydationssteigernde Wirkung geringer Mengen von Eisensalzen am Seeigelei entdeckte. Auch weiterhin war es Warburg, der durch Modellkatalysen mit Eisenverbindungen die Theorie von der Rolle des Eisens in der Atmung gegenüber den Angriffen Anderer stützte. So wurde die katalytische Wirkung der aus Hämin dargestellten Kohle bei der Oxydation von Aminosäuren untersucht[20]). Auch die Beobachtung der beschleunigenden Wirkung von Eisen auf die Oxydation von Fructose in Phosphatlösungen stammt aus dieser Zeit[21]). Dann wurde die katalytische Wirkung des Eisens bei der Oxydation des Cysteins entdeckt[22]). Die Hämin- und Hämochromogenkatalyse bei der Oxydation von Cystein wurde von Krebs[23]) genauer untersucht (dort auch Zitate über ältere Beobachtungen von Häminkatalysen).

Außer der Auffindung derartiger Modellkatalysen trug besonders die sogenannte Hemmungstechnik zur Erkenntnis der Rolle des Eisens in der Atmung bei. Die Hemmungstechnik besteht in der Auffindung von Stoffen, die in geringer Menge reversibel die Atmung hemmen. Soweit diese Stoffe nicht mit den Brennstoffen reagieren, muß man annehmen, daß sie mit den an der Reaktion beteiligten Fermenten reagieren. Aus der Art der Hemmung kann man in diesem Falle auf die Natur des Fermentes schließen. Schon sehr lange ist bekannt, daß die Atmung durch kleine Mengen von Blausäure gehemmt wird[24]). Beweisender ist aber die von Warburg entdeckte Hemmung der Atmung durch Kohlenoxyd. Da weder die Brennstoffe noch der Sauerstoff sich mit Kohlenoxyd verbinden, muß die atmungshemmende Wirkung des Kohlenoxyds auf der Reaktion mit einem Ferment des Atmungsprozesses beruhen. Es gibt nur wenige Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur reversibel mit Kohlenoxyd reagieren. Ein Beispiel dafür sind die Häme. Nun zeigen, wie oben erwähnt, verschiedene Kohlenoxyd-Häme die auffallende Eigenschaft der Photodissoziation. Eine Photodissoziation zeigt auch die Kohlenoxydverbindung des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung. Die durch Kohlenoxyd gehemmte Atmung steigt, wie Warburg fand, bei Belichtung wieder an, um im Dunkeln wieder wie zuvor gehemmt zu werden. Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft war es möglich, das Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung „indirekt" zu ermitteln, d. h. ausschließlich durch Messung der Atmungsgröße lebender intakter Zellen in Luft, in Gegenwart von Kohlenoxyd und bei Belichtung mit monochromatischem Licht der verschiedenen Wellenlängen[10, 25]). Das auf diese Weise ermittelte Absorptionsspektrum ist in Fig. B 176 wiedergegeben. Es beweist, daß das sauerstoffübertragende Ferment der Atmung ein Hämin, das katalytisch wirksame Atom also ein Eisenatom ist.

Literatur S. B 765.

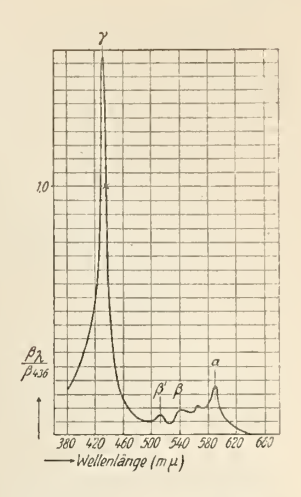


Fig. B 176. Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des sauerstoffübertragenden Ferments der Hefe, gemessen bei +0,2°. Absolute Höhe von β_{436} (×) bei 10° gemessen: $3{,}6 \cdot 10^8 \left[\frac{\text{qcm}}{\text{Grammatome Fe}}\right]$

Das Absorptionsspektrum des Ferments wurde so bestimmt in Hefezellen, in Essigbakterien und (wenigstens die Hauptbande) in der Netzhaut. In diesen drei Objekten stimmt die Lage der Banden überein. Im Azotobakter dagegen liegen die Banden im längerwelligen Teil des Spektrums. Während das Ferment in den drei zuerst genannten Objekten also ein mischfarbenes Hämin ist, ist das Ferment des Azotobakter ein grünes Hämin. Dem sauerstoffübertragenden Ferment der Hefe kommt nach Lage der Banden bis heute das aus Spirographishämin und Globin dargestellte Spirographishämoglobin am nächsten.

Neuerdings sind die langwelligen Banden des Fermentes in Essigbakterien und in Azotobakter der direkten Feststellung mit dem Auge in Handspektroskop zugänglich geworden[26, 27]). Die Menge des Fermentes ist in diesen Objekten relativ groß, da sie die größte bisher gemessene Atmung besitzen. Pro Stunde und Gramm Trockengewicht werden 1000—2000 mm^3 Sauerstoff verbraucht.

In lebenden Zellen ist in weit höherer Konzentration als das Fermenteisen weiteres Hämineisen enthalten. Dieses Eisen ist ein Bestandteil der von Mc Munn[28]) entdeckten Histohämatine, auf deren weite Verbreitung in der belebten Welt neuerdings Keilin hingewiesen hat[29]). Das Cytochrom (Keilins Name für die Histohämatine) ist an den hämochromogenartigen Banden leicht zu erkennen, die in Zellen bei Sauerstoffmangel auftreten. Cytochrom wird bei Sauerstoffüberschuß oxydiert, was an der Änderung des Spektrums erkennbar ist. Es ist aber nicht autoxydabel, denn z. B. Kohlenoxyd, das nicht mit Cytochrom reagiert, hemmt seine Oxydation. Es gelang vor kurzem, die Menge des Cytochromeisens mit Hilfe der Farbtiefe einer Bande zu messen. Da die Oxydation und Reduktion des Cytochroms ebenfalls messend verfolgt werden konnte[30]), ist es möglich geworden, zu entscheiden, daß das Cytochromeisen unter Valenzwechsel in den Atmungsprozeß eingreift. Da in den meisten Zellen drei verschiedene Cytochromhämine vorkommen, ist es möglich, daß bei der Atmung nacheinander vier verschiedene Eisenatome oxydiert und reduziert werden, wie folgendes Schema anzeigen soll:

1/2 O_2	+ 2 Ferro (Ferment)	= 2 Ferri (Ferment)	+ O^{--}
2 Ferri (Ferment)	+ 2 Ferro (Cytochrom 1)	= 2 Ferro (Ferment)	+ 2 Ferri (Cytochrom 1)
2 Ferri (Cytochrom 1)	+ 2 Ferro (Cytochrom 2)	= 2 Ferro (Cytochrom 1)	+ 2 Ferri (Cytochrom 2)
2 Ferri (Cytochrom 2)	+ 2 Ferro (Cytochrom 3)	= 2 Ferro (Cytochrom 2)	+ 2 Ferri (Cytochrom 3)
2 Ferri (Cytochrom 3)	+ 2 Ferro (Cytochrom 4)	= 2 Ferro (Cytochrom 3)	+ 2 Ferri (Cytochrom 4)
2 Ferri (Cytochrom 4)	+ H_2 (Brennstoff)	= 2 Ferro (Cytochrom 4)	+ H_2^{++}

$$H_2^{++} + O^{--} = H_2O$$

Literatur S. B 765.

Über die Reduktion des Ferrieisens können wir heute noch keine genaueren Angaben machen. Hier sind weitere (eisenfreie) Fermente beteiligt (vgl. z. B. [27])), die die Brennstoffe in geeigneter Weise umwandeln. In der gewöhnlichen Form reduzieren Brennstoffe (z. B. Glucose) dreiwertiges Hämineisen bei 37° nicht.

Chemisch ist das Porphyrin der sogenannten c-Komponente des Cytochroms von Keilin genauer untersucht worden. Es scheint sich um ein substituiertes Porphyrin ähnlich den von Zeile[12]) dargestellten Verbindungen zu handeln[31]) (s. o. S. 758).

Außer dem Ferment- und den Cytochromhäminen kommt zuweilen in den Zellen auch Protohämin in Form von Hämatin vor. Fischer und Schwerdtel z. B. isolierten Protohämin aus Hefe[32]). Protohämin ist ferner nach den Arbeiten von K. Zeile c. s. [33]) und von D. B. Hand[34]) die prosthetische Gruppe der Fermente Katalase (Wasserstoffperoxyd-zersetzendes Ferment) und der Peroxydase (Ferment, das den Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds auf organische Brennstoffe überträgt). Diese beiden Fermente sind sehr verbreitet in lebenden Zellen.

Eisen und Assimilation

Die grünen Pflanzen benötigen Eisen nicht nur als Bestandteil des sauerstoffübertragenden Ferments und anderer Zellhämine. Eisen ist auch notwendig zur Bildung des Chlorophylls ([4, S. 801])). Läßt man Keimlinge in eisenfreien Nährlösungen aufwachsen, so färben sich zwar die ersten Blätter nach grün (Eisenvorrat aus dem Samen) die weiteren bleiben aber weiß und werden erst grün, wenn man zur Nährlösung Eisensalz zusetzt.

Eisen ist vermutlich auch der Katalysator einer Teilreaktion des Assimilationsvorganges, der sogenannten Blackmannschen Reaktion. Bei der Assimilation wird aus Kohlensäure und Wasser als mutmaßliches Zwischenprodukt ein peroxydischer Körper (Formaldehydperoxyd) gebildet. Dieses wird in der Blackmanschen Reaktion unter Sauerstoffabspaltung zerlegt. Der Katalysator hat also die Funktion eine Katalase. Die Blackmansche Reaktion wird durch Blausäure und andere Schwermetallkomplexbildner z. B. Schwefelwasserstoff gehemmt[35]). Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß Eisen der wirksame Bestandteil des Katalysators dieser Reaktion ist.

Soweit etwa reichen unsere heutigen Kenntnisse über die Funktionen des Eisens in der belebten Welt. Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß das Eisen noch weitere physiologische Funktionen ausübt, z. T. wohl auch als Bestandteil anderer Fermente. Die Hemmungstechnik gibt uns manche Hinweise, die zunächst natürlich mit Vorbehalt zu verwerten sind, besonders da außer Eisen auch andere Schwermetalle durch Komplexbildner wie Blausäure gebunden werden. — Von Kemptner[36]) wurde festgestellt, daß die Buttersäuregärung von *Clostridium butyricum* durch Kohlenoxyd gehemmt wird. Von Kemptner und Kubowitz[37]) wurde bei der weiteren Untersuchung dieser Hemmung festgestellt, daß die Kohlenoxydhemmung durch Belichtung mit starken Intensitäten aufgehoben werden kann. Versuche nach der beim sauerstoffübertragenden Ferment der Atmung angewandten Methode führten infolge experimenteller Schwierigkeiten bisher aber nur zur Ermittelung weniger Punkte der Absorptionskurve,

Literatur S. B 765.

aus denen keine Schlüsse auf das Vorliegen einer Häminverbindung gezogen werden können. — Länger zurück liegen Untersuchungen über die Wirkung des Blausäureäthylesters auf die Koppelung von Atmung und Gärung, die sogenannte Pasteursche Reaktion[38]). Die alkoholische Gärung wird ebenfalls durch Schwermetallkomplexbildner (Stickoxyd) gehemmt[39]).

Andere enzymatische Reaktionen, vorwiegend solche hydrolytischer Art (z. B. Eiweiß-, Harnstoffspaltung) werden durch Zusatz verschiedener Metallsalze, auch durch Eisensalze, in vitro gehemmt[40]). Erklärungen für diese Wirkung können noch nicht gegeben werden. Immerhin ist es möglich, daß der Organismus der Zelle derartige Reaktionen zur Regulation seines Stoffwechsels heranzieht.

Starkenstein ([4, S. 695])) hat den Versuch unternommen, eine Erklärung für die besondere Stellung des Eisens unter den Metallen als Baustein der lebenden Substanz zu geben. Von größter Bedeutung für die Stellung des Eisens ist zweifellos seine Fähigkeit der reversiblen Oxydation und Reduktion, die sich in einem sehr „günstigen" Red-Ox-Potentialbereich abspielt. Kobalt, Nickel und Mangan sind dem Eisen hierin unterlegen, die dreiwertige Stufe dieser Metalle ist zu instabil. Chrom dagegen ist in der zweiwertigen Form zu stark reduzierend, um in vivo gebildet werden zu können. Kupfer in der Cupro- und Cupriform kommt dem Eisen noch am nächsten, und ist auch nach dem Eisen das biologisch interessanteste Schwermetall. Kupfer ist aber wohl dadurch im Nachteil, daß es in der reduzierten Form nur noch eine Hauptvalenz zur Verfügung hat. Für die weite Verbreitung des Eisens in der belebten Welt ist natürlich auch von Bedeutung, daß das Eisen, das sechsthäufigste Element der Erdrinde, in geringen Mengen fast überall zugänglich ist. Nimmt man die zweckmäßigen Regungen der Natur als gegeben hin, so kann man fast behaupten, daß es „nicht weiter verwunderlich ist", daß die lebendige Substanz die Eigenschaften des Eisens für die Erhaltung ihres Lebens benutzt, und daß das Eisen ein so verbreiteter Bestandteil in der belebten Welt wurde.

Literatur zu „Bedeutung des Eisens in der belebten Welt."

1) S. Zaleski, Ztschr. physiol. Chemie **10**, 453 (1886).
2) Über die Verbreitung des Eisens im Tierreich und in einzelnen Organen vgl. z. B. H. Aron, R. Gralka, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, herausgegeben von C. Oppenheimer, 2. Aufl. (G. Fischer, Jena, 1924) S. 18—21 und H. Aron, K. Klinke, ebendort, Ergänzungswerk 1. Band (1933) S. 5—6.
3) W. Sutthoff, Handbuch der Pflanzenanalyse, herausgeg. von G. Klein (Springer, Wien, 1932), Band 2, Tabelle S. 99.
4) E. Starkenstein, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, herausgeg. von A. Heffter und fortgeführt von W. Heubner, 3. Band, 2. Teil (Springer, Berlin, 1934), S. 682—1284. (Über den Eisengehalt von Pflanzen vgl. Tabellen S. 807—813).
5) E. Starkenstein, Archiv exp. Path. Pharm. **119**, 44 (1927).
6) W. Wiechowski, Med. Klinik **23**, 1765 (1927).
7) H. Fischer und Mitarbeiter, s. Abhandlungen in Ztschr. physiol. Chemie und Lieb. Ann. seit 1920; Zusammenfassung: Angew. Chem. **44**, 617 (1931).
8) H. Fischer, K. Zeile, Lieb. Ann. **468**, 98 (1929).
9) A. Treibs, Angew. Chemie **47**, 294, 356 (1934).
10) O. Warburg, Angew. Chemie **45**, 1 (1932) (Zusammenfassung).
11) O. Warburg u. Mitarb., Biochem. Ztschr. **227**, 171 (1930); **244**, 9, 239 (1931).
12) K. Zeile, Ztschr. physiol. Chemie **207**, 25 (1932).
13) M. L. Anson, A. E. Mirsky, J. Physiol. **60**, 50, 100, 161, 221 (1925); J. gen. Physiol. **12**, 273, 581 (1928); **13**, 121, 133 (1929); **14**, 43 (1930).
14) L. S. Henderson, Blut (Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932), S. 54—65. Vgl. auch J. Barcroft, The respiratory function of the blood, 2 Bde (Cambridge, 1928).

15) H. Schüler, Biochem. Ztschr. **255**, 474 (1932).
16) Hsien Wu, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **26**, 741 (1929).
17) A. V. Hill, Holden, Biochem. J. **20**, 1326 (1926); O. Warburg, E. Negelein, Biochem. Ztschr. **244**, 9 (1932).
18) Adair, Proc. Roy. Soc. London A **120**, 573 (1928); The Svedberg, Ztschr. physikal. Chemie **127**, 51 (1927); J. Northrop, J. gen. Physiol. **12**, 543 (1929).
19) O. Warburg, Ztschr. physiol. Chemie, **92**, 231 (1914).
20) O. Warburg, E. Negelein, Biochem. Ztschr. **113**, 257 (1921); O. Warburg, W. Brefeld, Biochem. Ztschr., **145**, 461 (1924).
21) O. Warburg, M. Yabusoe, Biochem. Ztschr. **146**, 380 (1924).
22) S. Sakuma, Biochem. Ztschr. **142**, 68 (1923).
23) H. A. Krebs, Biochem. Ztschr. **193**, 347 (1928).
24) C. Bernard, Leçon sur les Effets de Substances Toxiques (Paris, 1883) — Schönbein, J. pr. Chemie (1) **89**, 22 (1863); (1) **89**, 323 (1863); (1) **105**, 148 (1868).
25) A. Reid, Erg. Enzymforsch. **1**, 325 (1932).
26) O. Warburg, E. Negelein, Biochem. Ztschr. **262**, 237 (1933); E. Negelein, W. Gerischer, ebendort, **268**, 1 (1934); O. Warburg, Naturwiss. **22**, 441 (1934).
27) A. Reid, Angew. Chemie **47**, 515 (1934).
28) Mc Munn, Phil. Trans. **177**, 267 (1886); J. Physiol. **8**, 51 (1887).
29) D. Keilin, Proc. Roy. Soc. (B) **98**, 312 (1925).
30) E. Haas, Naturwiss. **22**, 207 (1934).
31) D. Keilin, Erg. Enzymforsch. **2**, 239 (1933).
32) H. Fischer, F. Schwerdtel, Ztschr. physiol. Chemie **175**, 248 (1928).
33) K. Zeile und Mitarb., Ztschr. physiol. Chemie **192**, 171 (1930); **195**, 39 (1931).
34) D. B. Hand, Erg. Enzymforsch. **2**, 272 (1933).
35) O. Warburg, Biochem. Ztschr. **100**, 230 (1919); **103**, 188 (1921); Naturwiss. **13** 985 (1925).
36) W. Kemptner, Biochem. Ztschr. **257**, 41 (1933).
37) W. Kemptner, F. Kubowitz, Biochem. Ztschr. **265**, 245 (1933).
38) O. Warburg, Biochem. Ztschr. **172**, 432 (1926).
39) O. Warburg, Biochem. Ztschr. **189**, 354 (1927).
40) E. Waldschmidt-Leitz, Angew. Chemie **47**, 475 (1934).

Analytische Chemie des Eisens

A. Bondi-Wien und A. Kurtenacker-Brünn

Nachweis des Eisens

Die Reaktionen des Eisens auf „trockenem Wege"— Färbungen der Boraxperle, Bildung magnetischer Metallflitter vor dem Lötrohr auf Kohle usw. — sind wenig charakteristisch und werden nur in Verbindung mit Reaktionen auf „nassem Wege" (Ionenreaktionen) zum Eisennachweis verwendet. Allgemeines über diese Ionenreaktionen findet man für das Ferroion S. B 6, für das Ferriion S. B 141, für die Ferro- und Ferricyanidionen S. B 619 dieses Bandes. Im folgenden sollen aus der großen Zahl der Ionenreaktionen jene hervorgehoben werden, die sich zum empfindlichen und spezifischen Nachweis des Eisens in Stoffgemischen eignen. Es sind dies:

Berlinerblaureaktion. Versetzt man eine Ferrisalzlösung mit $[Fe(CN)_6]''''$, so tritt ein blauer Niederschlag, bei sehr kleinen Eisenmengen eine blaue Färbung auf. Je nach der Arbeitsweise liegt die Grenze der Nachweisbarkeit bei Konzentrationen von 1 Teil Fe in 500000 bis 3000000 Teilen Wasser bzw. verdünnter (0,1 n-)Salzsäure. Im Reagensglas (1 cm^3 Lösung) sind also etwa 0,3—2 γ Fe, durch Tüpfelreaktion (0,05 cm^3 Lösung) etwa 0,05—0,1 γ Fe zu erfassen (vgl. Wagner[8]), Nichols, Cooper[83]), Nakaseko[97]), Feigl[I, S. 201])).

Große Mengen Salzsäure, Kalium- oder Ammoniumchlorid setzen die Empfindlichkeit der Reaktion sehr herab. In diesen Lösungen treten zunächst gelblichgrüne Färbungen auf, der blaue Niederschlag bildet sich oft erst nach mehreren Stunden (vgl. u. a. Gutbier[II, S. 140]), Fresenius[III, S. 228]), s. auch Nakaseko[97])). Nach Guéron[131]) bewirken Zinkionen eine Steigerung der Empfindlichkeit des Eisennachweises. Ähnlich, aber schwächer wirken $Ag^{\cdot}$-, $Mn^{\cdot\cdot}$-, $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen, die ebenfalls schwer lösliche, farblose Ferrocyanide bilden. $Cu^{\cdot\cdot}$-, MoO_4''-, $UO_2^{\cdot\cdot}$-Verbindungen können die Berlinerblaureaktion infolge der tiefen Färbung ihrer Ferrocyanide verdecken. Nach Tananaeff[75]) (vgl. auch Feigl[I, S. 202])) reduziert man in Gegenwart von viel Kupfer Fe^{III} zu Fe^{II} (mit $J' — S_2O_3''$) und prüft mit Ferricyankalium.

Komplexbildende Anionen, wie Fluorid, Pyro-, Metaphosphat, Oxalat, Tartrat, verhindern die Berlinerblaureaktion, wenn sie in größerer Konzentration zugegen sind, und die Lösung neutral oder essigsauer ist. Auf Zusatz von Mineralsäuren tritt die Reaktion im allgemeinen, wenn auch geschwächt, ein.

Rhodanidreaktion (s. S. B 221). An der Rotfärbung, die in Ferrisalzlösungen auf Zusatz von CNS'-Ion eintritt, kann Eisen noch in Verdünnungen von 1 : 500000 bis 1 : 1600000 erkannt werden. Die Erfassungsgrenze liegt beim Arbeiten im Reagensglas bei 0,6—2,1 γ Fe, bei Mikroausführung kann die Empfindlichkeit auf 0,002—0,006 γ Fe gesteigert werden (vgl. u. a. Smith[6]), Wagner[8]), Emich, Donau[36]), Nichols, Cooper[83]), Putman, Roberts, Selchow[98]), Feigl[I, S. 203])).

In sehr verdünnten Lösungen kann man die Rotfärbung deutlicher machen, wenn man die Flüssigkeit nach dem Rhodanidzusatz mit Äther ausschüttelt.

Literatur S. B 781.

Mercurisalze, die CNS′ unter Komplexbildung binden, beeinträchtigen oder verhindern die Eisenreaktion. In saurer Lösung ist die Störung geringer als in neutraler Lösung. Komplexbildende Anionen stören ungefähr ebenso wie bei der Berlinerblaureaktion (vgl. auch S. B 221; eingehende Untersuchungen über Störungen der Rhodanidreaktion vgl. bei Liberalli[121]), v. Hedenström, Kunau[132]), Leeper[112])).

Diacetyldioximreaktion. Ferrosalze bilden nach Tschugaëff, Orelkin[57]) mit Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim) in ammoniakalischer Lösung eine rote lösliche Innerkomplexverbindung von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C = NOH \\ \quad\;\; | \qquad\quad \diagup Fe/_2 \\ CH_3\cdot C = NO \end{array}$$

(vgl. auch Slawik[53]), Vaubel[68])). Die Diacetyldioximreaktion ist die empfindlichste Eisenreaktion. Nach Tschugaëff, Orelkin[57]) sind noch 0,006 γ Fe in 1 cm^3, also 1 Teil Fe in 167000000 Teilen Wasser nachzuweisen. Weitere Angaben über die Empfindlichkeit bei Nakaseko[97]), Feigl[1, S. 204]), Ekkert[122]), vgl. auch dieses Handb. IV, 3, 2, B 7.

Ferrisalze reagieren nicht mit Diacetyldioxim, man kann daher Ferro neben Ferri nachweisen, wenn man dieses durch Tartratzusatz am Ausfallen mit NH_3 hindert. Um Ferrieisen selbst zu erkennen, reduziert man es mit Hydrazin, Hydroxylamin, Zink, schwefliger Säure, Natriumsulfid oder dgl. zu Ferro.

Durch fremde Stoffe wird die Reaktion wenig beeinflußt. Störend wirken nur Nickel-, Kobalt- und Kupfersalze, wenn sie in größerer Menge zugegen sind. Die Störung durch Nickel läßt sich durch Zugabe von KCN beseitigen. Nickeldimethylglyoxim löst sich farblos, die Eisenverbindung bleibt aber unangegriffen (Feigl[1, S. 204])).

Thioglykolsäure gibt mit Ferrosalzen (Ferrisalze werden durch das Reagens selbst zu Ferro reduziert) in ammoniakalischer Lösung eine dunkel purpurviolette Färbung (Andreasch[5])), die noch in einer Verdünnung von 1 Teil Eisen in 10000000 Teilen Wasser auftritt (Lyons[93])).

α, α'-***Dipyridyl***, [Strukturformel, N N], und ***Phenanthrolin***, [Strukturformel, N N],

geben mit Eisen(2)-Salzen in schwach salzsaurer Lösung eine rote Färbung, die bei Dipyridyl auf die Bildung des Komplexions $\left[Fe\left(\begin{array}{l}N\\N\end{array}\right)_3\right]^{\cdot\cdot}$ zurückzuführen ist. Im Reagensglas beträgt die Erfassungsgrenze 0,1 γ Fe (Grenzkonzentration 1 : 10000000), bei Ausführung als Tüpfelreaktion können noch 0,03 γ Fe nachgewiesen werden. Die Reaktion gestattet, Ferro neben Ferri nachzuweisen, auf Ferrisalze selbst ist sie nach Reduktion (mit SO_2) anwendbar. Fremdstoffe (F′, $Hg^{\cdot\cdot}$ usw.) stören nicht (Feigl, Hamburg[123])), vgl. auch dieses Handb. IV, 3, 2, S. B 97, sowie „Katalyse" S. B 686). Nachteilig ist die Säureempfindlichkeit der Reaktion. Schon bei Aziditäten, die größer sind als 0,2 n-HCl, nimmt die Intensität der Färbung rasch ab (Feigl, Krumholz, Hamburg[135])).

Isonitrosoverbindungen, welche in offener Kette eine NOH-Gruppe in α-Stellung zu einer enolisierbaren CO-Gruppe enthalten, liefern in mit Natriumacetat gepufferten Lösungen blau gefärbte Ferrosalze. Die Reaktionen sind sehr

Literatur S. B 781.

empfindlich. So können nach Kröhnke[94]) mit Isonitroso-acetophenon noch 0,06 γ Fe im Liter (Grenzkonz. 1 : 33000000) nachgewiesen werden. Diisonitroso-aceton reagiert mit Ferrosalzen noch in einer Verdünnung 1 : 10000000 (Dubský, Brychta, Kuraš[113])). Zahlreiche andere zum Eisennachweis geeignete Vertreter dieser Gruppe findet man bei Feigl, [I, S. 74]). Die Atomgruppe $= \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{C}} - \underset{\displaystyle NOH}{\overset{}{C}} -$ (OH an C mit Einfachbindung, NOH an C mit Doppelbindung)

ist also eisen(2)-spezifisch[I]).

Weitere sehr empfindliche Farbreaktionen geben Ferrosalze mit *Dinitrosoresorcin* (Goldstück[76]), Nichols, Cooper[83])), *Phenanthrenchinonoxim* (Pavolini[114])), *Chinaldinsäure* (Rây, Bose[139])). Ferrisalze liefern intensive Färbungen mit *Salicylsäure* (Dollfus[1a]), Böttger[3a]), Smith[6]), vgl. auch dieses Hdbch. Bd. IV, 3, 2, B 142) und *Alloxantin* (Denigès [21a])).

Im *Gang der qualitativen Analyse* findet sich Eisen in dem mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlag als Sulfid. Nach Auflösen des Niederschlages in Säure kann es durch eine der vorstehend angeführten Reaktionen nachgewiesen werden. Eine Trennung von den Begleitmetallen erübrigt sich.

Um Eisen in den komplexen Cyaniden nachzuweisen, zerstört man sie durch Glühen, durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Alkalicarbonat; vgl. S. B 621.

Bestimmung des Eisens

Gewichtsanalyse: Eisen wird gravimetrisch fast ausschließlich als Fe_2O_3 bestimmt. Zur Abscheidung fällt man das gelöste Eisen, das als Ferrisalz vorliegen muß, mit Ammoniak als Ferrihydroxyd und verglüht dieses zu Fe_2O_3. Zur Überführung des Eisens in die Ferriform benutzt man konzentrierte Salpetersäure, Bromwasser oder Wasserstoffperoxyd. In analytisch wertvoller, d. h. in reiner, dichter und leicht filtrierbarer Form wird $Fe(OH)_3$ erhalten, wenn die Fällung allmählich vor sich geht; dies erreicht man dadurch, daß man die bei der Hydrolyse der Ferrisalze frei werdende Mineralsäure durch NH_4NO_2[46]), KJO_3—KJ[21]), $NaNO_2$—NaN_3[133]) u. dgl. neutralisiert. Rây[99]) empfiehlt als Fällungsreagens Hexamethylentetramin, welche Verbindung in dem Maße Ammoniak liefert, in dem es zur Fällung verbraucht wird.

Zur quantitativen Abscheidung des Eisens wurden auch organische Fällungsmittel empfohlen, wie α-Nitroso-β-Naphthol (v. Knorre, Ilinski[12 u. 18a])), Nitroso-phenylhydroxylamin „Cupferron" (Baudisch[49a])), Bis-p-chlorphenylphosphorsäure (Zetzsche, Nachmann[92a])), 8-Oxychinolin (Berg[111a])), 5,7-Dichlor-8-oxychinolin, 5,7-Dibrom-8-oxychinolin (Berg, Küstenmacher[138a])); die mit diesen Reagenzien erhaltenen Fällungen sind teilweise auch gegenüber verd. Mineralsäuren beständig.

Die elektrolytische Fe-Bestimmung, die aus der Lösung organischer Komplexsalze vorgenommen wird, erreicht nicht die Genauigkeit der üblichen gewichts- und maßanalytischen Methoden. (Classen [XVII, S. 171])).

Maßanalyse: Ferroeisen wird meist mit Kaliumpermanganatlösung oder auch mit Kaliumdichromatlösung oder Cerisulfatlösung titriert (vgl. dieses Handbuch, IV, 3. Abt., 2. Teil, B 7), während zur maßanalytischen Bestimmung von Ferrieisen vornehmlich die jodometrische Methode, ferner die Methoden mit Zinnchlorür oder mit Titantrichlorid zur Verfügung stehen (weitere Verfahren in den Handbüchern von Kolthoff[IV]) und Beckurts[V])).

Literatur S. B 781.

Die am häufigsten angewandte Eisenbestimmungsmethode ist die *Titration mit Permanganat*, die in schwefelsaurer Lösung gemäß folgender Gleichung verläuft: $MnO_4' + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$ (vgl. dieses Handbuch IV, 3, 2, B 14 u. Kolthoff[IV, 2. Bd., S. 322]). In Gegenwart von Salzsäure versetzt man die zu titrierende Lösung nach Zimmermann[9, 10]), Reinhardt[15]) mit Mangansulfat und Phosphorsäure. Mangansulfat verhindert die Einwirkung von Permanganat auf Salzsäure (s. S. B 15), Phosphorsäure führt die gelb gefärbten Chloroferrisäuren in farblose Phosphatoferrisäuren über (vgl. S. B 350).

Um den Eisengehalt in Ferrisalzen durch Titration mit Permanganat zu bestimmen, müssen diese zunächst zu Ferrosalzen reduziert werden. Man verwendet dazu meist Stannochlorid, dessen Überschuß durch $HgCl_2$ entfernt wird. Zur Reduktion können ferner Zink (Marguérite[1])), Cadmium (Treadwell[69]) VI, S. 524)), flüssige Amalgame (Someya[77])) usw. benutzt werden.

Die Eisenbestimmung mit Permanganat ist ohne vorhergehende Trennung in Gegenwart vieler Kationen und Anionen anwendbar. Rücksicht zu nehmen ist auf folgende Stoffe: Sn^{II} und As^{III} müssen vor der Bestimmung zu Sn^{IV} bzw. As^{V} oxydiert werden (vgl. Kinder[41])). Sb, V, Mo, Pt (das letzte z. B. von Aufschlüssen im Platintiegel herrührend, vgl. Rüdisüle[VII, S. 291]), Treadwell[VI, S. 94])) bewirken einen zu hohen Permanganatverbrauch und sind daher vor Ausführung der Eisentitration zu entfernen. Cu und größere Mengen Cr sind ebenfalls zu beseitigen. Kupfer verursacht infolge induzierter Oxydation des Eisens im allgemeinen zu niedrige Resultate, große Mengen Kupfer können aber auch einen Mehrverbrauch an Permanganat bedingen (Brandt[42]), Schröder[43]), Goeke[140])). Chrom in größerer Menge macht infolge seiner Färbung das Erkennen des Endpunktes bei der Fe-Reduktion durch $SnCl_2$ unmöglich (Kinder[41])), Reduktion mit Metallen (Zn usw.) ist in Gegenwart von Cr nicht anwendbar, weil dabei das Permanganat verbrauchende Cr^{II} entsteht. Nitrat, Chlorat sind vor der Eisentitration durch Abrauchen mit HCl zu zerstören, die durch Fluorid hervorgerufenen Störungen (Unmöglichkeit der Fe^{III}-Reduktion zu Fe^{II}) lassen sich durch Zugabe von überschüssiger Borsäure beseitigen.

Der *Titration mit Bichromat-Lösung* liegt folgende Reaktion zugrunde: $Cr_2O_7'' + 6\,Fe^{\cdot\cdot} + 14\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,H_2O$ (vgl. auch dieses Handb. IV, 3, 2, B 16, sowie Kolthoff[IV, 2. Bd., S. 530])). Zur Erkennung des Endpunktes verwendet man meist das von Knop[78]) empfohlene Diphenylamin als Indikator, das aber in Gegenwart von $HgCl_2$ schlecht anspricht (Watson[100]), Wycis, Bennett[134])). Man erhält in diesem Falle, also bei der Titration der mit $SnCl_2$ — $HgCl_2$ behandelten Eisenlösungen mit der von Sarver, Kolthoff[124]) angegebenen Diphenylaminsulfonsäure schärfere Resultate. Die Sulfonsäure ist im Gegensatz zum Diphenylamin auch in Gegenwart von Wolfram anwendbar. Der Anwendungsbereich der Bichromattitration ist ungefähr derselbe wie der der Permanganattitration. Das Bichromat-Verfahren von Penny und Schabus (vgl. z. B.[VI, S. 545]) [VII, S. 196])) mit Ferricyankalium als Tüpfelindikator wird heute kaum noch durchgeführt.

Mit *Cerisulfat* reagieren Ferrosalze nach der Gleichung: $Fe^{\cdot\cdot} + Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ce^{\cdot\cdot\cdot}$. Zur Erkennung des Endpunktes dienen Indikatoren wie Diphenylamin (Willard, Young[105a])), Methylrot, Erioglaucin A, Eriogrün (Furman, Wallace[120b])) oder Ferrophenanthrolin (Walden, Hammett, Edmonds[153])). Ferrilösungen werden vor der Bestimmung reduziert.

Die *jodometrische Bestimmung* des Eisens gründet sich auf folgende umkehrbare Reaktion: $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2$. (a). Um Ferrieisen zu be-

Literatur S. B 781.

stimmen, muß die Reaktion quantitativ in der Richtung nach rechts geleitet werden. Dies gelingt in mineralsaurer Lösung in Gegenwart eines großen Jodid-Überschusses. Kupferjodür (Hahn[73, 106]), Kolthoff[IV, 2. Bd., S. 456]) oder Kupferrhodanür (Lang, Reifer[141])) beschleunigen die Reaktion katalytisch. Das entstandene Jod wird mit Thiosulfat titriert. In Anwesenheit von Pyrophosphat (Kolthoff[69a])), Fluorid, Oxalat (Szebellédy[120a]) Langer[138c])), die Ferrisalz komplex binden, verläuft die Reaktion (a) quantitativ in der Richtung von rechts nach links. Unter diesen Umständen kann also Ferrosalz durch Titration mit Jodlösung bestimmt werden (vgl. dieses Handb. IV, 3, 2, B 148, ferner Kolthoff[IV, 2. Bd., S. 454]), Beckurts[V, S. 464])).

Rupp[130a]) empfiehlt, Ferro- oder Ferriion zunächst in Ferricyanidion überzuführen und dieses erst jodometrisch zu bestimmen.

Mit gestellter *Zinnchlorür-Lösung* kann dreiwertiges Eisen nach Fresenius[2]) sehr genau bestimmt werden. Die Umsetzung entspricht der Gleichung: $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (vgl. diesen Band S. B 144). Man versetzt die Eisenlösung mit einem kleinen Überschuß an Zinnchlorür und titriert mit Jodlösung zurück (weitere Literatur vgl. Rüdisüle[VII, S. 215])).

Die *Titration von Ferrieisen mit Titantrichlorid* beruht auf folgender Reaktion: $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Als Indikator dient Kaliumrhodanid (Knecht[24])) oder Methylenblau (Monnier[61])). Sobald alles Eisen reduziert ist, verschwindet die Farbe der Lösungen (vgl. auch Kolthoff[IV, S. 555])). Mit *Uranosulfat* und Kaliumrhodanid als Indikator kann Ferrieisen ebenfalls bestimmt werden (Vortmann, Binder[92b])).

Wegen der *potentiometrischen Bestimmung* des Eisens, die sich mit Permanganat, Bichromat, Bromat, Titantrichlorid, Chromosulfat usw. ausführen läßt, sei auf das Handbuch von E. Müller[VIII]), sowie auf den Abschnitt über elektrometrische Maßanalyse in Lunge-Berl[X, Bd. 1, S. 475]) verwiesen.

Kolorimetrie. Das meist benutzte Verfahren beruht auf dem Vergleich der Rotfärbung, welche in Ferrisalzlösungen auf Zusatz von *Rhodanid* eintritt. Die Farbintensität steigt mit der Rhodanidkonzentration. Bei genügend hoher Rhodanidkonzentration und kleinen Eisenmengen sind die Färbungen dem Eisengehalt proportional. Alkali-, Erdalkali-, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen in Konzentrationen von 1 Aeq/L haben keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Bestimmung. In Anwesenheit von $Zn^{\cdot\cdot}$ oder größeren Mengen $Mn^{\cdot\cdot}$ ergeben sich zu niedrige Resultate. Die durch Sulfat oder Phosphat bewirkten Fehler lassen sich ausschalten, wenn die Vergleichslösung mit den gleichen Mengen der Anionen versetzt wird (de Brouckère, Gillet[142])), vgl. auch Tassilly[54]), v. d. Vlugt[101])). Arbeitsvorschriften findet man außer an den vorstehend angegebenen Stellen u. a. bei Willstätter[66]), Walker[84]), van Urk[88, 102]), ältere Literatur vgl. S. B 221. Für die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen kann man die mit Rhodanid versetzte Lösung mit Amylalkohol und Äther schütteln und den Farbenvergleich in der nicht wässerigen Schicht durchführen (Mayer[55]), van Urk[88]), Smith, Cooke[89])).

Außer der Rhodanidreaktion eignen sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens die Farbenreaktionen mit konzentrierter *Salzsäure* (Hüttner[58]), Hostetter[65]), vgl. auch diesen Band S. B 196), mit *Ferrocyanid* (Seiler, Verda[22]), Walker[84]), van Urk[88])), mit *Salicylsäure* (Ssagaidatschni, Rawitsch[90]), Agnew[103])), mit *Sulfosalicylsäure* (Alten, Weiland, Hille[143])), mit *Thioglykolsäure* (Lyons[93])), mit *Isonitroso-acetophenon* (Kröhnke[94])), mit *Pyramidon* (van Urk[92c])), mit *α,α'-Dipyridyl* (Feigl, Krumholz, Hamburg[135])), mit 7-*Jod*-8-*Oxychinolin*-5-*Sulfosäure* (Yoe[136])) und andere mehr.

Literatur S. B 781.

Trennung des Eisens von anderen Metallen

Zur Trennung von den Metallen der sogen. Schwefelwasserstoffgruppe (Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn usw.) werden diese mit Schwefelwasserstoff aus mineralsaurer Lösung gefällt.

Die Trennung von Ba, Sr, Ca, Mg erfolgt durch Fällung des Eisens mit carbonatfreiem Ammoniak oder mit Schwefelammonium.

Für die Trennung von Mn, Zn, Cd, Co, Ni benutzt man meist die Acetatmethode[25, 26, 32]) oder auch die Bariumkarbonatmethode. Nach der ersten fallen Eisen, Aluminium, Titan und Chrom (dieses meist nicht vollständig) als basische Acetate, während die zweiwertigen Metalle in Lösung bleiben. Mit $BaCO_3$ werden die mehrwertigen Metalle als Hydroxyde abgeschieden, die zweiwertigen bleiben wieder in Lösung. Wenn Eisen unter den mehrwertigen Metallen überwiegt, kann die Trennung von den zweiwertigen auch mit Hexamethylentetramin (Rây[99, 125])), mit Ammoncarbonat (Mittasch[25])), mit einer Mischlösung von Nitrit-Azid (Hahn[133])), in Sonderfällen auch mit Ammoniak (vgl. Biltz [X, S. 157])) erfolgen. Liegt neben Eisen nur Zink vor, so kann die Trennung erfolgen, indem man Zink aus schwach saurer (ameisensaurer, chloressigsaurer, schwefelsaurer) Lösung mit H_2S fällt (Kinder[20]), Mayr[144]), Krüger[145]), Biltz[X, S. 295])), neben Eisen anwesendes Nickel kann mit Dimethylglyoxim abgeschieden werden[38, 59, 62, XI, S. 221]).

Für die Trennung des Eisens von Aluminium können folgende Methoden angewendet werden: 1. Beide Metalle werden nach Fällung mit NH_3 gemeinsam als Oxyde bestimmt. Überwiegt Eisen, so löst man das Oxydgemisch in Salzsäure, sonst schließt man mit Pyrosulfat oder besser mit Kaliumbifluorid auf und bestimmt Fe maßanalytisch. Die beim KHF-Aufschluß entstehenden komplexen Fluoride werden vor der Eisenbestimmung durch Zugabe von überschüssiger Borsäure unschädlich gemacht. 2. In Gegenwart von Weinsäure oder Sulfosalicylsäure (Moser[70, 85, 115])) wird die Lösung mit H_2S gesättigt, hierauf mit einem kleinen Überschuß an Ammoniak versetzt. Eisen fällt quantitativ als Sulfid, während Al in Lösung bleibt und hier zweckmäßig mit o-Oxychinolin gefällt wird (Schwarz v. Bergkampf[126])). 3. Man fällt Eisen mit α-Nitroso-β-Naphthol, Al bleibt in Lösung. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Fe-Mengen (Ilinski, v. Knorre[12])). 4. Durch Kochen der neutralen oder essigsauren Lösung mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ wird Eisen zu Fe^{II} reduziert, Aluminium hingegen als Hydroxyd gefällt[50, 71, 72, 107]). Arbeitet man in Gegenwart von Na_2HPO_4, so fällt Al als $AlPO_4$[IX]). 5. Man behandelt mit überschüssiger Alkalilauge, wodurch $Fe(OH)_3$ gefällt, Al aber als Aluminat in Lösung gehalten wird. 6. Nach Berg[111a]) kann Eisen durch Fällung mit Oxychinolin aus wein- oder malonsäurehaltiger Lösung von Aluminium getrennt werden, da Aluminium im Gegensatz zum Eisen mit diesen Säuren lösliche, gegenüber Oxychinolin beständige Komplexverbindungen bildet.

Die Trennungsverfahren 4, 5 und 6 sind teils umständlich, teils nicht sehr exakt und daher weniger empfehlenswert.

Verfahren 2 dient auch zur Fe-Ti-, bzw. Fe-Ti-Al-Trennung. Im Filtrat von FeS wird Ti mit Kupferron (Thornton[60])), im Filtrat davon Al mit Oxychinolin gefällt[126]).

Zum Zwecke der Eisen-Chromtrennung wird Chrom in alkalischer Lösung mit Chlor, Brom, Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumperoxyd zu löslichem Chromat oxydiert, während Ferrihydroxyd ausfällt.

Literatur S. B 781.

Ätherverfahren von Rothe[18]: Ferrichlorid bildet mit Salzsäure eine in Äther leicht lösliche Verbindung. Es kann daher aus stark salzsaurer Lösung quantitativ mit Äther ausgeschüttelt werden (vgl. dieses Handb. Bd. IV, 3, 2, S. B 197). Fast alle anderen praktisch in Betracht kommenden Metalle sind unter den angegebenen Bedingungen in Äther unlöslich. Sie bleiben also in der wässerig-salzsauren Schicht und können hier bestimmt werden. Nur Vanadin geht zum Teil mit dem Eisen in Äther über. Es läßt sich aber durch öfteres Ausschütteln mit H_2O_2-haltiger Salzsäure wieder in die wässerige Schicht überführen[52]. Das Ätherverfahren eignet sich besonders zur Trennung großer Mengen Eisen von sehr kleinen Mengen anderer Metalle und wird daher gern angewendet, wenn es sich um die genaue Bestimmung der Begleitstoffe des Eisens in Eisenerzen und Eisenlegierungen handelt. Apparate zur Durchführung des Ätherverfahrens haben Rothe[18], König[51], Corleis [IX, S. 1311] angegeben.

Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen nebeneinander

Man bestimmt in einer Probe Ferro-, in einer anderen Probe Ferrieisen maßanalytisch (vgl. S. B 769), oder man führt nur eine der beiden Titrationen, außerdem eine Gesamt-Eisen-Bestimmung durch und ermittelt den nicht direkt bestimmten Bestandteil aus der Differenz.

Bestimmung von metallischem Eisen, Ferro- und Ferrioxyd nebeneinander

Metallisches Eisen läßt sich neben den Oxyden bestimmen, indem man mit neutralen Lösungen von $HgCl_2$[7, 23], $FeCl_3$[28], $CuSO_4$[29, 116] oder Ag-Salz[116] behandelt und das nach den Gleichungen: $Fe + HgCl_2 = Hg + Fe^{\cdot\cdot} + 2Cl'$; $Fe + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 3Fe^{\cdot\cdot}$; $Fe + Cu^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + Cu$; $Fe + 2Ag^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + 2Ag$ entstandene Ferrosalz mit Permanganat titriert. Bei Anwendung von Kupfer- oder Silbersalz kann auch das abgeschiedene Cu oder Ag gewogen werden. In einer weiteren Probe wird der mit verdünnten Säuren entwickelte Wasserstoff gemessen und die entstandene Lösung mit Permanganat titriert. Ist Fe_2O_3 zugegen, so ist das gefundene Wasserstoffvolumen kleiner als sich aus der Gleichung $Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$ berechnet. Die Differenz entspricht dem Fe^{III}, das nach $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 = 2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot}$ reduziert wird. Zur Berechnung des FeO-Gehaltes zieht man von dem Gesamt-Permanganatverbrauch die dem Metall und dem Fe_2O_3 entsprechende Menge ab.

Chemisch-technische Untersuchungen

Zur Untersuchung kommen einerseits die Rohstoffe und Zwischenprodukte der Eisenindustrie (Eisenerze, Schlacken usw.), anderseits die Endprodukte, also die verschiedenen Eisen-, Stahlsorten und Ferrolegierungen. Die Analysenverfahren der Erze schließen sich eng an die üblichen Methoden der Mineralanalyse an, sie sollen deshalb im folgenden ganz kurz behandelt werden. Etwas ausführlicher wird auf die besonderen Verfahren der Eisen- und Stahluntersuchung eingegangen werden. Wegen der Einzelheiten aller Methoden sei auf die ausgedehnte Handbuch-Literatur (IX, XII, XIII, XIV, XV, XVI), sowie auf die im Text angeführten Originalarbeiten verwiesen.

Untersuchung der Erze (Schlacken)

Die für die Eisengewinnung in Betracht kommenden Erze (Röstprodukte) sind in Teil A, bei „Vorkommen“ angeführt. Das Eisen ist in diesen Materialien in der Regel als Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat vorhanden. Fast ständige Be-

Literatur S. B 781.

gleiter des Eisens sind Al, Mn, Ca, Mg, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefel als Sulfat oder Sulfid, dann Wasser. Seltener treten Cu, As, Pb, Zn, Cr, V, Sb auf. Die Schlacken von Frischprozessen werden im allgemeinen ebenso wie die Erze untersucht. Die Analyse der Hochofenschlacken erfolgt nach den Regeln der Silikatanalyse.

Mit Ausnahme der Erze mit höherem Cr-Gehalt lassen sich die Eisenerze mit stärkster rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) in Lösung bringen. Die Proben werden zunächst feinst gepulvert und — falls organische Substanz oder Sulfide zugegen sind — im Porzellantiegel geglüht. Man läßt die Salzsäure anfangs in gelinder Wärme einwirken und erhitzt erst nach Ablauf der Hauptreaktion zum Sieden. Vorzeitiges Erhitzen schwächt die Säure. Bleiben gefärbte Teile ungelöst, so schließt man sie, wenn es auf die SiO_2-Bestimmung ankommt, mit Alkalicarbonat auf. Andernfalls bringt man sie durch Zutropfen von Flußsäure in Lösung.

Die vom Ungelösten abfiltrierte Flüssigkeit kann zur Bestimmung der verschiedenen Erzbestandteile dienen.

Man scheidet *Eisen, Aluminium und Phosphorsäure* mit Ammoniak oder besser mit Ammonacetat in der Wärme ab. Soll Al direkt bestimmt werden, so löst man den Niederschlag in wenig Salzsäure und trennt Aluminium von Eisen nach einer der S. B 772 angegebenen Methoden. Meist begnügt man sich mit der Al-Bestimmung aus der Differenz. Man glüht und wägt dann den Fe_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-Niederschlag und zieht vom Gewicht die dem Eisen und der Phosphorsäure entsprechenden Anteile ab. Im Filtrat des Eisen-Aluminiumniederschlages werden Mn und Zn als Sulfide gefällt, das Filtrat hiervon dient zur Ca- und Mg-Bestimmung.

Enthält das Erz *Pb, Cu, Zn,* so raucht man die von SiO_2 befreite Lösung mit Schwefelsäure ab, filtriert $PbSO_4$ und fällt Cu im Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Aus dem neuen Filtrat kann Zn durch Zugabe von Ammoniumformiat und Ameisensäure als ZnS abgeschieden werden[20]) (vgl. auch S. B 772). Ist *Sb* zugegen, so sättigt man die vom Ungelösten abfiltrierte Lösung unmittelbar mit H_2S und behandelt den Niederschlag mit Natriumsulfid. Die Lösung dient zur Bestimmung des Antimons, die im Rückstand verbliebenen Sulfide von Pb und Cu werden in Salpetersäure gelöst und wie üblich weiter behandelt.

Die Bestimmung von Fe, Mn, P, As und einigen seltener vorkommenden Bestandteilen erfolgt in Sonderproben. .

Zur *Eisenbestimmung* dient fast ausschließlich das Titrationsverfahren von Zimmermann-Reinhardt (vgl. S. B 770). Die in den Erzen gewöhnlich enthaltenen Nebenbestandteile beeinflussen die Titrationsergebnisse nicht (Kinder[41])). Kupfer, das in manchen Kiesabbränden in größerer Menge auftritt, ist vor der Eisenbestimmung zu entfernen (vgl. S. B 770).

Zur Bestimmung der beiden Oxydationsstufen des Eisens löst man das Erz unter Ausschluß von Luftsauerstoff (z. B. in verd. Schwefel- und Flußsäure[X, S. 373]) und verfährt weiter, wie S. B 773 angegeben.

Mangan wird meist nach dem Verfahren von Volhard[4])-Wolff[17]) bestimmt. Man titriert die neutrale oder sehr schwach saure Lösung mit Permanganat in der Hitze, wobei sich die Umsetzung: $3\,Mn^{\cdot\cdot} + 2\,MnO_4' + 2\,H_2O = 5\,MnO_2 + 4\,H^{\cdot}$ vollzieht. Um einen quantitativen Verlauf der Reaktion im Sinne der Gleichung zu gewährleisten, setzt man Zinksalz zu. Fe, Al, Cr, V, Mo usw. werden vor der Titration durch Zugabe der gerade ausreichenden Menge aufgeschlämmten Zinkoxydes abgeschieden. Ist Cr zugegen, so muß der Niederschlag abfiltriert

werden, weil Cr^{III} unter den Titrationsbedingungen zu Cr^{VI} oxydiert wird. Für die Untersuchung der sehr selten vorkommenden kobalthaltigen Erze eignet sich das Volhard-Verfahren nicht. Methoden zur Mn-Bestimmung in Anwesenheit von Co sind S. B 778 angeführt.

Phosphorsäure wird in der von SiO_2 befreiten Lösung als Ammoniumphosphormolybdat gefällt. Der Niederschlag wird entweder nach dem Trocknen bei 105° oder nach dem Glühen gewogen. Nach dem Trocknen entspricht er der Formel $(NH_4)_3 PO_4 \cdot 12 MoO_3$, nach dem Glühen der Formel $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$. Etwa vorhandenes Arsen ist vor der Phosphorfällung durch Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure zu entfernen[67]).

Arsen wird als $AsCl_3$ verflüchtigt und im Destillat gewichts- oder maßanalytisch bestimmt.

Schwefel. Da meist nur der Gesamtschwefelgehalt von Interesse ist, wird nach erfolgtem oxydativen Aufschluß des Erzes das in Lösung befindliche Sulfat als $BaSO_4$ bestimmt.

Chrom. Nur die chromarmen Erze lassen sich mit Salzsäure in Lösung bringen. Erze mit höherem Chromgehalt (Chromeisensteine) müssen mit oxydierenden Mitteln, am besten mit Natriumperoxyd aufgeschlossen werden[105b]) [X, S. 216]). Chrom geht in Chromat über und wird im wässerigen Auszug der Schmelze nach Zersetzung des Natriumperoxydes durch Kochen jodometrisch oder durch Titration mit Ferrosulfat bestimmt[92d]).

Titan findet sich in einigen skandinavischen Eisenerzen in größerer Menge. Man bestimmt es entweder nach Trennung von Eisen gravimetrisch nach S. B 772 oder neben Eisen maßanalytisch, indem man mit Zink und Säure zu Ti^{III} reduziert und dieses mit Methylenblau oder $FeCl_3$ titriert[24, 47, 56]).

Untersuchung der Eisen- und Stahlsorten

Die technischen Eisensorten enthalten neben Eisen stets Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor. Außerdem kommen mitunter Kupfer, Arsen, Titan, Stickstoff und Sauerstoff zur Bestimmung. Auf Chrom, Wolfram, Nickel, Kobalt, Vanadin, Molybdän usw. ist bei der Untersuchung von Spezialstählen Rücksicht zu nehmen. Eisen selbst wird fast nie unmittelbar bestimmt.
Zum Lösen der Eisen- und Stahlsorten dienen hauptsächlich Salz- und Salpetersäure. Einige Spezialstähle und Ferrolegierungen sind in Säuren schwer bis unlöslich. Sie müssen aufgeschlossen werden.

Kohlenstoff kommt im Eisen und Stahl in Form des kristallinischen Graphites und der amorphen Temperkohle frei, als Carbid- und Härtungskohle gebunden vor (vgl. Teil A, Fe-C-Legg.). Man begnügt sich meist mit der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs. In besonderen Fällen wird noch der freie Kohlenstoff (Graphit + Temperkohle) ermittelt. Der gebundene Kohlenstoff ergibt sich aus der Differenz.

Der *Gesamtkohlenstoff* wird heute fast ausschließlich durch unmittelbare Verbrennung im reinen Sauerstoffstrom bestimmt. Die Verbrennung erfolgt in dem zuerst von Mars[48]) angegebenen elektrisch geheizten Röhrenofen bei einer Temperatur von 1100—1200°. In vielen Fällen verbrennt der Kohlenstoff ohne besondere Vorkehrungen vollständig, manche Eisensorten, besonders die hochlegierten Stähle müssen mit Zuschlägen (z. B. PbO_2, CuO[79]) oder PbO_2 + Co_3O_4[XV])) verbrannt werden. Für gewisse besondere schwer oxydierbare Legierungen (rostfreie Stähle, Ferrochrom usw.) wird überdies ein Zuschlag von

unlegiertem Stahl empfohlen, um von vornherein eine kräftige Verbrennung zu erzielen. Zur gravimetrischen Bestimmung der entwickelten Kohlensäure leitet man die Verbrennungsgase zunächst durch verdünnte Chromschwefelsäure, um SO_2 zu absorbieren, dann durch konzentrierte Schwefelsäure und fängt CO_2 schließlich in gewogenen Natronkalkröhren auf. Rascher kommt man mit der gasvolumetrischen Bestimmung von CO_2 zum Ziel. Man fängt das Gasgemenge von O_2 und CO_2 in einer Gasbürette auf, mißt das Volumen und schüttelt dann mit Kalilauge. Die Volumabnahme entspricht dem CO_2. Das in Europa selten verwendete maßanalytische Verfahren beruht auf der Absorption in Alkalilauge oder Barytwasser und Rücktitration mit Säure.

Von den älteren Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs seien erwähnt:

Verfahren von Särnström[13])-Corleis[19]). Man verbrennt unter Zusatz von Kupfersulfat mit einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure in der Siedehitze, leitet das Gas zur vollständigen Oxydation durch eine glühende, mit CuO gefüllte Röhre und absorbiert CO_2 schließlich in Natronkalkröhren. Für hochlegierte Stähle ist das Verfahren nicht anwendbar.

Kolorimetrisches Verfahren von Eggertz[3]). Beim Auflösen von Stahl in Salpetersäure löst sich der Kohlenstoff mit und färbt die Flüssigkeit je nach seiner Menge mehr oder weniger dunkelbraun. Man vergleicht die Farbe mit einer Lösung von gleichartig behandeltem Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalt. Das Verfahren ist nur für unlegierte, langsam gekühlte Stähle anwendbar.

Graphit und Temperkohle bleiben beim Behandeln des Eisens mit Salpetersäure von Dichte 1,2 ungelöst. Sie werden nach Entfernen der Kieselsäure mit Flußsäure durch Asbest abfiltriert und nach einem der oben angeführten Verfahren verbrannt.

Silicium geht beim Lösen der Eisenprobe in Salzsäure, Bromsalzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in Kieselsäure über, die man durch Abrauchen mit Salzsäure oder Schwefelsäure (nach Willard, Cake[67a]) mit Perchlorsäure) abscheidet, filtriert, glüht und wägt. Die so erhaltene Kieselsäure ist durch Abrauchen mit Flußsäure auf Reinheit zu prüfen. Nach einmaligem Eindampfen mit Salz- oder Schwefelsäure bleibt immer noch ein gewisser Anteil der Kieselsäure in Lösung. Um diesen zu gewinnen, ist bei genauen Analysen wiederholtes Eindampfen der Filtrate notwendig. Vergleichende Untersuchungen der verschiedenen Abscheidungsverfahren der Kieselsäure haben u. a. Pinsl[91]). Stadeler[95]), Lindt[117]), Wolf, Heilingötter[118]) ausgeführt.

Ferrosilicium mit etwa 13—15% Si wird zweckmäßig mit Bromsalzsäure aufgeschlossen, mittel- und hochprozentiges Ferrosilicium (mit bis zu 90% Si) muß zwecks Aufschluß mit Natrium-Kaliumcarbonat und Natriumperoxyd geschmolzen werden. Ähnlich behandelt man andere Ferrolegierungen. Bei Wolframstahl und Ferrowolfram werden Wolframsäure und Kieselsäure gemeinsam gewogen, man raucht hierauf mit Flußsäure und Schwefelsäure ab, die Gewichtsabnahme entspricht der Kieselsäure.

Phosphor wird zur Bestimmung in Phosphorsäure übergeführt. Beim Lösen des Eisens oder Stahls in Salpetersäure entsteht außer Phosphorsäure auch phosphorige Säure. Zur vollständigen Oxydation wird die salpetersaure Lösung von Roheisen eingedampft und der Rückstand geglüht, die Lösung von Stahl kocht man mit Permanganat und bringt das abgeschiedene MnO_2 nachher mit Salzsäure in Lösung[67]). Die Bestimmung der Phosphorsäure kann gewichts-,

Literatur S. B 781.

maßanalytisch oder kolorimetrisch erfolgen. Für die beiden ersten Arten der Bestimmung fällt man mit Ammoniummolybdat. Der Niederschlag wird entweder nach dem Erhitzen gewogen (s. S. B 775), oder man löst ihn zwecks maßanalytischer Bestimmung in überschüssiger gestellter Lauge und titriert mit Säure zurück[33, 63]. Wenn die zu untersuchende Probe mehr als 0,5% Si enthält, muß die Kieselsäure vor der Phosphorbestimmung entfernt werden. Arsen in größerer Menge (mehr als 0,1%) ist durch Eindampfen mit Bromsalzsäure zu verflüchtigen. In Ti-, Mo- und W-haltigen Legierungen kann ein Teil des Phosphors mit den Säuren dieser Metalle gefällt werden und ist dort gesondert zu bestimmen. Bei Gegenwart von Vanadin entgeht ein Teil der Phosphorsäure als Vanadinphosphorsäure der Fällung. Um vollständige Abscheidung zu erzielen, reduziert man vor dem Molybdatzusatz V^{V} mit Ferrosulfat oder Natriumsulfit zu V^{IV} [67]).

Die kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure beruht auf der Eigenschaft der Vanadinsäure, Phosphorsäure als Vanadin-Phosphorsäure zu binden, die mit Ammonmolybdat eine mehr oder weniger intensiv gelb gefärbte Lösung liefert (Misson[44]), Schröder[49, 64])).

Eine zusammenfassende Darstellung neuerer Arbeiten über die Bestimmung des Phosphors in Stählen, legierten Stählen und Gußeisen findet man bei Hartmann[155]).

Schwefel. Das Schultesche Verfahren[34]) zur Schwefelbestimmung in Eisensorten beruht auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Lösen der Probe in starker Salzsäure und Absorbieren des Gases in einer Lösung von Cadmiumacetat. Das erhaltene Cadmiumsulfid wird mit Kupfersulfat-Lösung zu CuS umgesetzt, das man durch Verglühen in CuO überführt und als solches wägt. Will man CdS maßanalytisch bestimmen, so zersetzt man nach Reinhardt[35]) mit abgemessener Jodlösung unter Zusatz von Salzsäure und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. 1 CdS entspricht 2 J.

Für legierte Stähle ist das Entwicklungsverfahren schlecht geeignet, da ein Teil des Schwefels im Lösungskolben zurückbleibt und dort besondert bestimmt werden muß. Man verfährt in diesen Fällen einfacher so, daß man den Stahl in Salpetersäure löst, SiO_2 und WO_3 abscheidet, Eisen nach dem Rotheschen Ätherverfahren entfernt und den Schwefel in der eisenarmen Lösung als $BaSO_4$ bestimmt[30]). Wegen der S-Bestimmung im Eisen als $BaSO_4$ vgl. u. a. auch Järvinen[92]).

Schwefel kann auch bestimmt werden, indem man die Eisenprobe im Sauerstoffstrom bei 1200—1400° verbrennt, die schwefelhaltigen Gase in H_2O_2-Lösung auffängt und die entstandene Schwefelsäure mit Lauge titriert (Holthaus[80])). Modifikationen des Verfahrens bei Swoboda[108]), Kassler[XV, S. 42]), Thanheiser, Dickens[149a]).

Stickstoff. Beim Lösen der Probe in Salz- oder Schwefelsäure oder beim Aufschluß mit Bisulfat geht der Stickstoff in Ammoniumsalz über. Man destilliert mit starker Lauge in vorgelegte titrierte Säure und bestimmt den unverbrauchten Säurerest durch Rücktitration mit Lauge (Klinger[127])).

Sauerstoff. Wegen der noch nicht ganz befriedigend gelösten Frage der Sauerstoffbestimmung im Eisen oder Stahl sei auf die Literaturzusammenstellung von Hartmann[146]) und S. A 466 verwiesen.

Mangan. Das häufig angewendete Verfahren von Volhard-Wolff ist bereits S. B 774 beschrieben. Eine Modifikation des Verfahrens nach Wald vgl. bei Kassler[XV, S. 17]).

Literatur S. B 781.

Das Verfahren von Hampe[11, 14]) beruht darauf, daß Mangan aus der salpetersauren Lösung des Stahls oder Eisens beim Erhitzen mit $KClO_3$ als MnO_2 abgeschieden wird. Man filtriert und löst den Niederschlag in einer gemessenen Menge Ferrosulfat- oder Oxalsäurelösung und titriert das nicht oxydierte Ferroeisen bzw. die nicht oxydierte Oxalsäure mit Permanganat zurück. Das Verfahren hat den Vorzug, daß man große Einwagen verwenden kann, außerdem ist es im Gegensatz zu den Methoden von Volhard und Smith in Anwesenheit von Kobalt anwendbar (Kropf[74]), Mitschek[86])); für Chromstähle und Chromwolframstähle, die sich in Salpetersäure nicht lösen, eignet sich die Methode nicht, bei sehr niedrigen und sehr hohen Mangangehalten gibt sie ebenfalls keine befriedigenden Werte.

Das Persulfatverfahren von Procter Smith[27]) beruht darauf, daß Mangan in salpeter- oder schwefelsaurer Lösung durch Persulfat zu Permangansäure oxydiert wird, wenn als Katalysator etwas $AgNO_3$ zugegen ist. Die Permangansäure wird titrimetrisch mit arseniger Säure ermittelt. Das Verfahren ist zur Bestimmung kleiner Mangangehalte sehr geeignet, in Gegenwart von Chrom oder Kobalt ist es nicht anwendbar, da diese Metalle durch ihre Eigenfarbe die genaue Feststellung des Titrationsendpunktes unmöglich machen.

Bei der Behandlung hochmanganhaltiger Eisensorten mit Persulfat-Silbernitrat scheidet sich ein Teil des Mangans als MnO_2 ab, das Titrationsverfahren nach Procter Smith versagt also in diesen Fällen. Wie insbesondere Travers[87]) feststellte, werden die Störungen vermieden, wenn man in flußsaurer oder metaphosphorsaurer Lösung arbeitet. Nach Lang und Kurtz[128]) verfährt man zweckmäßig so, daß man die schwefelsaure Lösung der Stahlprobe unter Zusatz von viel Metaphosphorsäure mit $S_2O_8'' — Ag^{\cdot}$ oxydiert, den Überschuß an Persulfat durch längeres Kochen zerstört und nun das Permanganat mit Ferrosulfat und Diphenylamin als Indikator titriert. Kobalt stört bei dieser Titration nicht.

Induzierte Manganoxydation nach Lang, Kurtz[109, 150]). Das Verfahren beruht darauf, daß arsenige Säure eine Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{III} durch Chromsäure im Sinne der Gleichung $Mn^{II} + Cr^{VI} + As^{III} \rightarrow Mn^{III} + Cr^{III} + As^{V}$ induziert. In Gegenwart von Flußsäure oder Metaphosphorsäure erfolgt die Mn-Oxydation glatt und quantitativ, die entstehenden Mangani-Komplexe werden durch überschüssige arsenige Säure nicht reduziert. Man versetzt also die Lösung der Probe mit Flußsäure-Orthophosphorsäure (die H_3PO_4 dient zur Überführung von Cr^{III} in hellgrüne Komplexe) oder mit Metaphosphorsäure, fügt einen Überschuß an Bichromat und so viel arsenige Säure zu, daß Cr^{VI} vollständig in Cr^{III} übergeführt wird und titriert Mn^{III} mit Ferrosalz und Diphenylamin als Indikator. Beim Arbeiten mit $HF—H_3PO_4$ muß die Probelösung zunächst möglichst vollständig neutralisiert werden. Das Verfahren ist in Gegenwart beliebiger Mengen Fe, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Mo, W, Cr, Cl′, NO_3' anwendbar, Al, Ca, Mg stören wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Fluoride. Bei Anwendung von HPO_3 als Komplexbildner muß die Lösung stark schwefelsauer sein, Al, Ca, Mg stören nicht, dagegen müssen Chloride durch Abrauchen mit H_2SO_4 entfernt werden. In Anwesenheit von Wolfram titriert man mit Diphenylaminsulfonsäure als Indikator (vgl. auch [124])). Das Verfahren von Lang, Kurtz ist nach Cotti[147]) für die Eisen- und Stahluntersuchung sehr zu empfehlen.

Chrom. Säurelösliche Stähle werden mit $HCl—HNO_3$, $HCl—KClO_3$, oder, um etwa vorhandenes Wolfram in Lösung zu halten, mit $H_2SO_4 — H_3PO_4$ behandelt und im letzten Fall mit HNO_3 nachoxydiert. Hierauf führt man in

Literatur S. B 781.

Cl′-freien Lösungen durch Erhitzen mit Persulfat-Silbernitrat[37]) oder mit überschüssigem Permanganat, in HCl-haltigen Lösungen mit $KMnO_4$ nach Neutralisation mit Na_2CO_3[129]) Cr^{III} in Cr^{VI} über. Das mit Persulfat entstandene oder beim Oxydieren mit $KMnO_4$ überschüssig angewendete Permanganat wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Mangan(2)-Salz übergeführt. Silbersalz erleichtert diese Reduktion wesentlich (Lang[96])). Beim Kochen der sauren Lösung zerfällt auch das vorhandene Persulfat. Zur Bestimmung des Chromates setzt man einen Überschuß an titrierter Ferrosulfatlösung zu und titriert den unverbrauchten Rest mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 35° zurück. Das Verfahren ist in Gegenwart aller Legierungsbestandteile der Stähle anwendbar. V^{V} wird zwar durch Ferrosalz zu V^{IV} reduziert, bei der folgenden Rücktitration mit Permanganat aber wieder in V^{V} verwandelt (Schiffer, Klinger[120])). Über die gemeinsame Bestimmung von Cr und V mit Ferrosalz vgl. unten bei Vanadin.

Statt auf dem vorstehend angegebenen Wege kann die Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI} auch mit Permanganat in alkalischer Lösung (vgl. z. B. [XI])) oder durch Abrauchen mit $HClO_4$ (Willard[130, 151])) erfolgen.

Säureunlösliche Chromstähle oder Ferrochrome werden mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Die Chrombestimmung in der durch Kochen vom Na_2O_2-Überschuß befreiten Lösung wird auf jodometrischem Wege oder (in Anwesenheit von Vanadin) mit $Fe^{\cdot\cdot}$—MnO_4' durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen einer großen Zahl von Cr-Bestimmungsmethoden in Sonderstählen findet man bei Schiffer, Klinger[120]).

Vanadin. Zur direkten V-Bestimmung oxydiert man die Lösung des Stahles mit $KMnO_4$ bei Raumtemperatur, beseitigt den Permanganatüberschuß mit Nitrit und Harnstoff[129]) oder mit Natriumazid[137]) und titriert V^{V} mit Ferrosulfat und Diphenylamin[129]), Diphenylbenzidin oder Diphenylaminsulfonsäure[137, 148]) als Indikator. Anwesendes Wolfram wird durch Zusatz von Natrium- oder Ammoniumfluorid komplex gebunden[129]). Über die Anwendung von Ferro-Phenanthrolin in Abwesenheit von W als Indikator vgl. [151, 152]). Statt $KMnO_4$ kann auch $KBrO_3$ in HCl-saurer Lösung als Oxydationsmittel dienen[104]).

Die V-Bestimmung kann sehr zweckmäßig mit der Cr-Bestimmung kombiniert werden. Dazu führt man zunächst mit $S_2O_8'' + Ag^{\cdot}$ oder mit Permanganat in der Hitze Cr und V in die höchsten Wertigkeitsstufen über, entfernt den MnO_4'-Überschuß durch Erhitzen mit $HCl + AgNO_3$, fügt in Anwesenheit von Wolfram NaF zu und titriert die Summe $Cr^{VI} + V^{V}$ mit Ferrosulfat und einem der vorstehend angeführten Indikatoren[129, 137, 148]) oder elektrometrisch[105, 110, 138]). In der austitrierten Lösung wird V^{IV} durch Zugabe von $KMnO_4$ in der Kälte in V^{V} rückverwandelt (Cr^{III} wird durch $KMnO_4$ bei Zimmertemperatur nicht angegriffen) und nach Beseitigen des MnO_4'-Überschusses mit Nitrit-Harnstoff oder mit Azid durch Titration mit Ferrosalz bestimmt (Lang, Kurtz[129]), Willard, Young[137])).

Weitere auf ähnlichen Grundlagen beruhende Methoden findet man u. a. bei Lindemann[81]), Brüggemann[111]), Willard, Young[105, 151]), Kolthoff, Sandell[119]), ferner [XIII, XV, XVI]). Durch Kombination der vorstehenden Verfahren mit den bei Mangan angeführten Methoden können Mn, Cr und V in derselben Probe unmittelbar nacheinander bestimmt werden (Lang, Kurtz[129]), Thanheiser, Dickens[110]), Hiltner, Marwan[138])).

Vanadin kann ferner bestimmt werden, indem man es zunächst durch Behandeln mit SO_2 oder Salzsäure in der Hitze in V^{IV} überführt und nun mit

---

Literatur S. B 781.

Permanganat titriert. Wegen dieser Verfahren, die längere Zeit zur Durchführung erfordern als die oben erwähnten Methoden, sei auf die Literatur verwiesen (vgl. u. a. [IX, XI, XIII, XV, XVI]).

Wolfram. Wolframreiche Stähle lassen sich glatt nur durch Anwendung von Halogen, am einfachsten durch Königswasser aufschließen (Lang, Kurtz[129])). Die abgeschiedene Wolframsäure wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Etwa mitgefallene Kieselsäure entfernt man durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure. Im Filtrat befindet sich gewöhnlich noch ein Rest Wolframsäure, der durch Eindampfen abgeschieden und wie vor bestimmt wird. Genaue Arbeitsvorschriften u. a. bei Kassler[XV, S. 66]), Brüggemann[111]). Ferrowolfram muß mit Natrium-Kaliumcarbonat oder mit Natriumperoxyd aufgeschlossen werden. Die Wolframsäure wird hierauf als Mercurowolframat oder als Benzidinwolframat abgeschieden[IX, XI, XV]).

Molybdän. Man scheidet Mo aus der Lösung des Stahles entweder als Bleimolybdat oder als Molybdänsulfid ab und wägt als $PbMoO_4$ oder als MoO_3. Ferromolybdän wird mit Natriumperoxyd aufgeschlossen[IX, XI, XV, 149]).

Nickel wird gewichts- oder maßanalytisch bestimmt. Für die gewichtsanalytische Bestimmung versetzt man die Lösung nach dem Entfernen der Wolframsäure und Kieselsäure mit Weinsäure, macht ammoniakalisch und fällt mit Dimethylglyoxim. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 110—120° oder nach dem Glühen (als NiO) gewogen (Tschugaëff[31]), Brunck[39])) In Gegenwart von Kobalt gibt das Verfahren infolge Abscheidung einer Komplexverbindung von Eisen, Kobalt und Dimethylglyoxim zu hohe Werte (Weeldenburg[82])). Nach Feigl und Kapulitzas[120c]) läßt sich die Störung der Nickelbestimmung durch Kobalt und Eisen ausschalten, indem man die Metalle in die entsprechenden Cyankomplexverbindungen $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_3[Co(CN)_6]$ und $K_2[Ni(CN)_4]$ überführt; während die Eisen- und Kobaltcyanverbindung auf Zusatz von Formaldehyd völlig unverändert bleiben, wird die Nickelverbindung unter Bildung von Nickelcyanid zersetzt, welches sich mit Dimethylglyoxim zu Nickeldimethylglyoxim umsetzt.

Die maßanalytische Bestimmung beruht auf der Überführung der blauen ammoniakalischen Ni-Lösung in farbloses $[Ni(CN)_4]''$ durch Titration mit Cyankaliumlösung. Als Indikator zugesetztes AgJ wird durch den ersten CN'-Überschuß gelöst, die anfangs trübe Lösung wird also klar (Moore[16])). Kleine Mengen Kobalt werden mittitriert, bei größeren Co-Gehalten (mehr als 10% der Ni-Menge) ist Trennung notwendig (Großmann[45])). Cu wird ebenfalls mittitriert, größere Mengen sind daher zu entfernen. Fe, Cr, Mn, Mo, V, W stören nicht, wenn sie durch Zusatz von Weinsäure oder besser von Zitronensäure komplex gebunden werden (Johnson[40])). Über die potentiometrische Ni-Bestimmung im Stahl mit Kaliumcyanid unter Verwendung einer Silbersulfidelektrode als Indikatorelektrode vgl. Hiltner, Grundmann[154]).

Kobalt. Nachdem Fe, Cr, Al, Mo, V usw. aus der salzsauren Lösung mittels der gerade hinreichenden Menge ZnO ausgefällt worden sind, scheidet man Kobalt im Filtrat mit α-Nitroso-β-Naphthol ab, oder bestimmt es maßanalytisch (vgl. Bd. IV, 3, 3, S. 189 u. [138b])). An Stelle der ZnO-Trennung kann auch die Trennung mit Äther angewendet werden.

Titan. Zur Bestimmung können die S. B 775 angeführten Verfahren, evtl. nach Entfernung des Eisens mit Äther angewendet werden. Kleine Titanmengen bestimmt man in der mit Phosphorsäure entfärbten Lösung des Stahls kolorimetrisch auf Grund der Färbung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Literatur S. B 781.

Literatur zu „Analytische Chemie des Eisens“

Bücher

I) Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (Leipzig 1931, Akad. Verlagsges.).
II) Gutbier, Lehrbuch der qualitativen Analyse (Stuttgart 1921, K. Wittwer).
III) Fresenius, Qualitative Analyse, 17. Aufl. (Braunschweig 1919, Fr. Vieweg & Sohn).
IV) Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl. (Berlin 1931, J. Springer).
V) Beckurts-Berg-Dietzel, Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl. (Braunschweig 1931, Fr. Vieweg & Sohn).
VI) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band, 10. Aufl. (Leipzig 1922, F. Deuticke).
VII) Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. IV (Bern 1916, P. Haupt, vorm. M. Drechsel).
VIII) E. Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl. (Dresden und Leipzig 1932, Th. Steinkopff).
IX) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II. Bd. (Berlin 1931, J. Springer).
X) H. und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen (Leipzig 1930, S. Hirzel).
XI) Chemikerfachausschuß d. Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten, 2. Aufl. (Berlin 1931, Selbstverlag).
XII) Ledebur-Kinder-Stadeler, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 12. Aufl., (Braunschweig 1925, F. Vieweg & Sohn).
XIII) Bauer-Deiß, Probenahme und Analyse von Stahl und Eisen, 2. Aufl. (Berlin 1922, J. Springer).
XIV) Lundell, Hoffman, Bright, Chemical Analysis of Iron and Steel (London 1931, Chapmann & Hall, New York 1931, Wiley).
XV) Kassler, Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen (in Margosches-Böttger, die chemische Analyse, XXXI. Bd.) (Stuttgart 1932, F. Enke).
XVI) Chemiker-Kalender 1934, II. Bd., S. 476ff. (Berlin 1934, J. Springer).
XVII) Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5. Aufl. (Berlin 1927, J. Springer).

Einzelabhandlungen

1846.

1) Marguérite, Ann. Chim. Phys. [3] **18**, 244.

1853.

1a) Dollfus, J. Pharm. [3] **24**, 202; J. prakt. Ch. **60**, 256.

1862.

2) Fresenius, Z. anal. Chem. **1**, 26.

1863.

3) Eggertz, Chem. News **7**, 254; Z. anal. Chem. **2**, 433.

1874/75.

3a) Böttger, Jahresber. phys. Ver. Frankfurt **1874/75**, 26; Z. anal. Ch. **16**, 238.

1879.

4) Volhard, Lieb. Ann. **198**, 318.
5) Andreasch, Ber. Akad. Wiss. Wien **1879**, 133; Z. anal. Chem. **18**, 601.

1880.

6) Smith, Proc. Amer. phil. Soc. **18**, 214; Z. anal. Chem. **19**, 350.
7) Wilner, Farm. Tidskrift **1880**, 225; vgl. Treadwell[VI]), S. 527.

1881.

8) Wagner, Z. anal. Chem. **20**, 349.
9) Zimmermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 779.

1882.

10) Zimmermann, Lieb. Ann. **213**, 305.

1883.

11) Hampe, Chem. Ztg. **7**, 1106.

1885.

12) Ilinski, v. Knorre, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2728.
13) Särnstöm, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **1885**, 52.
14) Hampe, Chem. Ztg. **9**, 1083.

1889.

15) Reinhardt, Chem. Ztg. **13**, 323.
16) Moore, Chem. News **59**, 160.

1891.

17) Wolff, Stahl u. Eisen **11**, 377.

1892.

18) Rothe, Mitt. aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten **1892**, 132; Z. anal. Chem. **40**, 809.

1893.

18a) v. Knorre, Z. angew. Chem. **6**, 264.

1894.

19) Corleis, Stahl u. Eisen **14**, 581.

1896.

20) Kinder, Stahl u. Eisen **16**, 675.

1900.

21) Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 548.

1901.

21a) Denigès, J. de Pharm. Chim. **1901**, 161; Z. anal. Ch. **42**, 180 (1903); C. r. Acad. sci. **180**, 519 (1925).

1902.

22) Seiler, Verda, Chem. Ztg. **26**, 803.
23) Merck, Z. anal. Chem. **41**, 710.

1903.

24) Knecht, Hibbert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1549.
25) Mittasch, Z. anal. Chem. **42**, 492.

1904.

26) Brunck, Chem. Ztg. **28**, 514.
27) Procter Smith, Chem. News **90**, 237; Stahl u. Eisen **25**, 594.

1905.

28) Christensen, Z. anal. Chem. **44**, 535.
29) Neumann, Stahl u. Eisen **25**, 1070.
30) Krug, Stahl u. Eisen **25**, 887.
31) Tschugaëff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2520.

1906.

32) Funk, Z. anal. Chem. **45**, 181.
33) Fricke, Stahl u. Eisen **26**, 279.
34) Schulte, Stahl u. Eisen **26**, 985.
35) Reinhardt, Stahl u. Eisen **26**, 799.

1907.

36) Emich, Donau, Wien. Monatsh. **28**, 825.
37) Philips, Stahl u. Eisen **27**, 1164.
38) Brunck, Z. angew. Chem. **20**, 1849.
39) Brunck, Z. angew. Chem. **20**, 1844.
40) Johnson, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1201.

1908.

41) Kinder, Stahl u. Eisen **28**, 508.
42) Brandt, Chem. Ztg. **32**, 830.
43) Schröder, Z. öffentl. Chem. **14**, 477.
44) Misson, Chem. Ztg. **32**, 633.
45) Großmann, Chem. Ztg. **32**, 1223; **34**, 673.

1909.

46) Schirm, Chem. Ztg. **33**, 877; Z. anal. Chem. **49**, 313.
47) Knecht, J. Soc. chem. Ind. **24**, 154; Z. anal. Chem. **49**, 124.
48) Mars, Stahl u. Eisen **29**, 1155.
49) Schröder, Stahl u. Eisen **29**, 1158.
49a) Baudisch, Chem. Ztg. **33**, 1298.

1910.

50) Barbier, Bull. Soc. chim. France **1910**, 1027.
51) König, Stahl u. Eisen **30**, 460.

1911.

52) Deiß, Leysaht, Chem. Ztg. **35**, 869.

1912.

53) Slawik, Chem. Ztg. **36**, 54.

1913.

54) Tassilly, Bull. Soc. chim. France (4) **13**, 34.
55) M. O. Mayer, Mon. scient. (5) **3**, I, 81.
56) Neumann, Murphy, Z. angew. Chem. **26**, 613; Stahl u. Eisen **34**, 588; Z. anal. Chem. **54**, 608.

1914.

57) Tschugaëff, Orelkin, Z. anorg. Chem. **89**, 401.
58) Hüttner, Z. anorg. Chem. **86**, 341.
59) Brunck, Z. angew. Chem. **27**, 317.
60) Thornton, Amer. J. sci. (Sill.) (4) **37**, 407; Z. anorg. Chem. **87**, 375.

1916.

61) Monnier, Ann. Chim. anal. appl. **21**, 109.

1917.

62) Rothschild, Chem. Ztg. **41**, 29.

1918.

63) Czako, Chem. Ztg. **42**, 53.
64) Schröder, Stahl u. Eisen **38**, 316.

1919.

65) Hostetter, J. Amer. chem. Soc. **41**, 1531.

1920.

66) Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1152.
67) Kinder, Stahl u. Eisen **40**, 381, 468.
67a) Willard, Cake, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2208.

1921.

68) Vaubel, Z. öffentl. Chem. **27**, 163; Z. anal. Chem. **67**, 458.
69) W. D. Treadwell, Helv. Chim. Acta **4**, 551.
69a) Kolthoff, Z. anal. Ch. **60**, 453.

1922.

70) Moser, Irányi, Wien. Monatsh. 43, 679.
71) Hahn, Leimbach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3161.
72) Clennell, J. Inst. Metals **28**, 253; Chem. Zbl. **1923**, IV, 999.

1923.

73) Hahn, Windisch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 598.
74) Kropf, Z. angew. Chem. **36**, 611; Chem. Ztg. **49**, 315.

1924.

75) Tananaeff, Z. anorg. allg. Chem. **140**, 324.
76) Goldstück, Chem. Ztg. **48**, 629.
77) Someya, Z. anorg. allg. Chem. **138**, 291.
78) Knop, J. Amer. chem. Soc. **46**, 263; Z. anal. Chem. **63**, 96.
79) van Royen, Stahl u. Eisen **44**, 393.
80) Holthaus, Stahl u. Eisen **44**, 1514.
81) Lindemann, Metal Ind. London **25**, 431.
82) Weeldenburg, Rec. Trav. chim. Pays Bas **43**, 465.

1925.

83) Nichols, Cooper, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1268; Z. anal. Chem. **67**, 459.
84) Walker, Analyst **50**, 279.
85) Moser, Brukl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 380.
86) Mitschek, Chem. Ztg. **49**, 25, 315.
87) Travers, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 456; Ann. Chim. (10) **6**, 56; Z. anal. Chem. **84**, 119.

1926.

88) van Urk, Pharm. Weekbl. **63**, 1101.
89) Smith, Cooke, Analyst **51**, 503.
90) Ssagaidatschni, Rawitsch, J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 1018.
91) Pinsl, Chem. Ztg. **50**, 924.
92) Järvinen, Z. anal. Chem. **68**, 397.
92a) Zetzsche, Nachmann, Helv. chim. Acta **9**, 420, 705, 979.
92b) Vortmann, Binder, Z. anal. Ch. **67**, 269.
92c) van Urk, Pharm. Weekbl. **63**, 1121.
92d) Franke, Dworzak, Z. angew. Ch. 39, 642.

1927.

93) Lyons, J. Amer. chem. Soc. 49, 1916.
94) Kröhnke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 527; Gas- u. Wasserfach **70**, 510.
95) Stadeler, Stahl u. Eisen **47**, 966.
96) Lang, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1389.

1928.

97) Nakaseko, Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Ser. A **11**, 95, 113; Chem. Zbl. **1928**, I, 275.
98) Putman, Roberts, Selchow, Amer. J. Sci. (Sill) (5) **15**, 423.
99) Ray, Chattophadhya, Z. anorg. allg. Chem. **169**, 99.
100) Watson, Chem. Eng. and Min. Rev. **20**, 355, 396.
101) v. d. Vlugt, Chem. Weekbl. **25**, 495.
102) van Urk, Chem. Weekbl. **25**, 703, 704.
103) Agnew, Analyst **53**, 30; Z. analyt. Chem. **76**, 465.
104) Willard, Young, Ind. eng. Chem. **20**, 764.
105) Willard, Young, Ind. eng. Chem. **20**, 769.
105a) Willard, Young, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1334.
105b) Dittler, Z. angew. Ch. **41**, 132.

1929.

106) Hahn, Clos, Z. anal. Chem. **79**, 26.
107) Robinson, Scott, Proc. Univ. Durham **8**, 155; Chem. Zbl. **1930**, I, 1504.

108) Swoboda, Z. anal. Chem. **77**, 269.
109) Lang, Kurtz, Z. anorg. allg. Chem. **181**, 111.
110) Thanheiser, Dickens, 85. Ber. d. Chem.-Ausschusses d. Ver. Dtsch. Eisenhüttenl., Arch. f. Eisenhüttenw. **3**, 277; Mitt. K. Wilh. Inst. f. Eisenforschung **12**, 203; Stahl u. Eisen **49**, 1870; Z. anal. Chem. **86**, 258.
111) Brüggemann, Chem. Ztg. **53**, 927, 947.
111a) Berg, Z. anal. Ch. **76**, 191.

1930.

112) Leeper, Analyst **55**, 370.
113) Dubský, Brychta, Kuraš, Chemické listy **23**, 496; Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk **1930**, Nr. 129.
114) Pavolini, Industria chimica **5**, 862.
115) Moser, Neumayer, Winter, Wien. Monatsh. **55**, 85.
116) Kasey, Chemist-Analyst **19**, Nr. 2.
117) Lindt, Chem. Ztg. **54**, 327.
118) Wolf, Heilingötter, Chem. Ztg. **54**, 878.
119) Kolthoff, Sandell, Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **2**, 140.
120) Schiffer, Klinger, 75. Ber. d. Chemikerausschusses d. Ver. Dtsch. Eisenhüttenleute, Arch. Eisenhüttenwesen **4**, 7; Stahl u. Eisen **50**, 1166.
120a) Szebellédy, Z. anal. Ch. **81**, 26.
120b) Furman, Wallace, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2347.
120c) Feigl, Kapulitzas, Z. anal. Ch. **82**, 417.

1931

121) Liberalli, Rev. Soc. Brasileira **2**, 485; Chem. Zbl. **1932**, II, 745.
122) Ekkert, Magyar Gyógy-zserésztudományi Tarsaság Ertesitöje **7**, 231; Chem. Zbl. **1931**, II, 280.
123) Feigl, Hamburg, Z. anal. Chem. **86**, 7.
124) Sarver, Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2902, 2906.
125) Rây, Z. anal. Chem. **86**, 13.
126) Schwarz v. Bergkampf, Z. anal. Chem. **83**, 315.
127) Klinger, 82. Ber. Chem.-Aussch. Ver. Dtsch. Eisenhüttenl.; Arch. f. Eisenhüttenw. **5**, 29; Z. anal. Chem. **88**, 51.
128) Lang, Kurtz, Z. anal. Chem. **85**, 181.
129) Lang, Kurtz, Z. anal. Chem. **86**, 288.
130) Willard, Gibson, Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 88.
130a) Rupp, Z. anal. Ch. **86**, 217.

1932.

131) Guéron, Ann. Chim. anal. Chim. appl. (2) **14**, 393.
132) v. Hedenström, Kunau, Z. anal. Chem. **91**, 17.
133) F. L. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 64.
134) Wycis, Bennett, Chemist-Analyst **21**, Nr. 5, 10.
135) Feigl, Krumholz, Hamburg, Z. anal. Chem. **90**, 199.
136) Yoe, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4139.
137) Willard, Young, Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **4**, 187.
138) Hiltner, Marwan, Z. anal. Chem. **91**, 401.
138a) Berg, Küstenmacher, Z. anorg. Ch. **204**, 208, 215.
138b) Mayr, Feigl, Z. anal. Ch. **90**, 15.
138c) Langer, Diss. Brünn, D. techn. Hochsch. 1932.

1933.

139) Rây, Bose, Z. anal. Chem. **95**, 400.
140) Goeke, Z. anal. Chem. **94**, 232.
141) Lang, Reifer, Z. anal. Chem. **93**, 161.
142) de Brouckère, Gillet, Bull. Soc. chim. Belg. **42**, 281.
143) Alten, Weiland, Hille, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 81.
144) Mayr, Z. anal. Chem. **92**, 166.
145) Krüger, Z. anal. Chem. **93**, 422.
146) Hartmann, Z. anal. Chem. **91**, 290; **92**, 107, 200.

147) Cotti, Chem. Ztg. **57**, 934.
148) Willard, Young, Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 154, 158.
149) Brüggemann, Chem. Ztg. **57**, 863.
149a) Thanheiser, Dickens, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **15**, 255.

1934.

150) Lang, mündliche Mitteilung.
151) Willard, Young, Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 48.
152) Walden, Hammett, Edmonds, J. Amer. chem. Soc. **56**, 57.
153) Walden, Hammett, Edmonds, J. Amer. chem. Soc. **56**, 350.
154) Hiltner, Grundmann, Arch. Eisenhüttenw. **7**, 461.
155) Hartmann, Z. anal. Ch. **97**, 349.

Kolloide Eisenverbindungen

Unter den in Kolloidform bekannten Eisenverbindungen ist das Ferrioxyd (Ferrihydroxyd) in jeder Beziehung das wichtigste; es wird daher ohne Rücksicht auf die sonst übliche Reihenfolge an erster Stelle behandelt.

Wegen des typischen Verhaltens der Kolloidlösungen von Ferrioxyd hat man bei Untersuchung allgemeiner kolloidchemischer Fragen immer wieder auf diese leicht zugänglichen Hydrosole zurückgegriffen. Es liegen deswegen über sie so reichliche Angaben vor, daß eine Auswahl zur Beschreibung der Verhältnisse genügt. Bei den physikalischen Eigenschaften, Flockungswerten usw. wird die Sicherheit vieler Angaben durch unzureichende Kennzeichnung der benutzten Sole beeinträchtigt; sie sind daher nur als Beispiele zu werten. Diese, dem Kolloidchemiker durchaus vertrauten Verhältnisse, werden hervorgehoben, um die Streuung der Zahlenwerte zu erklären und um einer falschen Einschätzung ihres Geltungsbereiches vorzubeugen.

Kolloides Ferrioxyd

Kolloiddispers verteilte Sauerstoffverbindungen des Fe^{III} bezeichnet man zur Zeit als „kolloide Ferrioxyde". Hierher gehören die Hydro-, Organo- und Aerosole, die entsprechenden Hydrogele und einige Mineralien.

Die chemische Zusammensetzung dieser Stoffgruppe ist — auch abgesehen von den Dispersionsmitteln — recht mannigfaltig; wenn man sie trotzdem durch einen gemeinsamen Namen zusammenfaßt, so hat das z. T. praktische, z. T. historische Gründe. In den am längsten bekannten und am ausführlichsten untersuchten Kolloidlösungen, die durch Hydrolyse von Ferrisalzen oder durch Peptisation von Ferrihydroxyden entstehen, glaubte man lange Zeit, kolloid verteiltes Ferrihydroxyd vor sich zu haben, und man nannte sie und alle ähnlichen Produkte „kolloide Ferrihydroxydlösungen".

In Wirklichkeit gibt die Herstellung der Sole über die Natur der darin enthaltenen Teilchen keine Auskunft. Nach eingehenden Untersuchungen ist deren Zusammensetzung sehr wechselnd, vielfach tritt das durch die stoffliche Natur bedingte Verhalten gegenüber den vom Verteilungszustand abhängigen Eigenschaften zurück.

In den weitaus meisten Fällen sind einwandfreie Angaben über die Zusammensetzung der Kolloidteilchen noch nicht zu machen; nur in einzelnen Fällen konnte festgestellt werden, daß sie in der Hauptsache aus Fe_2O_3, FeOOH oder Ferrioxychlorid bestehen. Wenn man auf Grund dieser Befunde neuerdings den Sammelnamen „kolloide Eisenoxyde" wählt, so soll damit keineswegs zum Ausdruck gebracht werden, daß in allen oder auch nur in den meisten Fällen die Kolloidteilchen völlig oder überwiegend aus Fe_2O_3 bestehen. Es wird daher auch im folgenden von Fe_2O_3-Solen gesprochen, wenn die bezeichneten Produkte zum größten Teil oder ausschließlich andere Stoffe enthalten.

Literatur S. B 819.

Ferrioxyd-Hydrosole

Darstellung von Fe_2O_3-solen

D. Deutsch † und I. Koppel-Berlin

Man erhält Fe_2O_3-Hydrosole, wenn man Fe_2O_3 in einem Milieu entstehen läßt, das den Beständigkeitsbedingungen eines Sols entspricht (Kondensationsverfahren) oder wenn man Fe_2O_3 durch geeignete Flüssigkeiten kolloid auflöst (Dispersionsverfahren); außerdem gibt es Arbeitsweisen, bei denen beide Vorgänge zusammenwirken (Kondensations-Dispersionsverfahren).

Herstellung elektrolytreicher Hydrosole

Kondensationsverfahren

Verlauf der Hydrolyse

Der wichtigste Vorgang, der vom Ferriion zum Fe_2O_3-Hydrosol führt, ist die Hydrolyse. In jeder verdünnten neutralen Ferrisalzlösung entsteht nach einiger Zeit kolloides Fe_2O_3 als Endprodukt hydrolytischer Reaktionen. Erscheinung und Verlauf der Hydrolyse sind bereits ausführlich bei den Ferrisalzen (S. B 186, B 314, B 333, B 343, B 366; vgl. auch Eisen(3)-Oxyd-Hydrogel, S. B 239) besprochen worden. Es mögen hier die für die Solbildung wichtigen Gesichtspunkte noch einmal hervorgehoben werden.

Nach allgemein gültiger Auffassung verlaufen bei der Hydrolyse der Ferrisalze 2 miteinander gekoppelte Vorgänge: die eigentliche mit der Bildung der $H^{\cdot}$-Ionen verbundene Hydrolyse und die kolloidchemische Teilchenvergrößerung der primären Hydrolysenprodukte. Unsere Kenntnisse von den Einzelheiten dieser Reaktionen sind noch recht unzureichend, doch scheint nach den Untersuchungen von Tian[190, 183]) und Heymann[270, 288, 294]) sichergestellt, daß die Hydrolyse selbst und ihre Folgereaktion langsam verlaufende Vorgänge sind (vgl. die stark abweichende Ansicht Wagners, S. B 189 und die weniger abweichende von Jander und Winkel[305])).

Aus der abnehmenden Größe der Dissoziationskonstanten des ersten, zweiten und dritten Anions ergibt sich eine stufenweise Hydrolyse unter Bildung basischer Salze, deren Löslichkeit mit fallendem Gehalt an Anion abnimmt, während die Neigung zur Bildung von Kolloidteilchen und zur Adsorption mancher Salze und Säuren wächst. Heymanns Versuche an $FeCl_3$-Lösungen (S. B 190) haben in der Tat gezeigt, daß mit der Zeit der Chlorgehalt der Hydrolysenprodukte allmählich abnimmt, während die Größe der Teilchen steigt. Auch nach den Versuchen von Jander und Winkel[305]) über die Diffusion und die Lichtabsorption von Ferriperchloratlösungen verschiedener Azidität entstehen bei der Hydrolyse „aggregierte Molekeln" von stetig zunehmender Größe und abnehmendem Gehalt an Anion, die untereinander im Gleichgewicht stehen. Die bevorzugte Bildung bestimmter stöchiometrischer Verbindungen war nicht nachweisbar.

Die im Verlauf der Hydrolyse zu größeren Teilchen anwachsenden Hydrolysenprodukte beschleunigen nach Heymann[288]) die Hydrolyse selbst, wie sich durch Zusatz von $Fe(OH)_3$-Sol zu einer Ferrichloridlösung unmittelbar zeigen läßt; auch Goodwin (S. B 188) hatte die Hydrolyse als autokatalytisch beschleunigte Reaktion aufgefaßt; eine Deutung hierfür bei Tian[183]).

Während die Hydrolyse streng umkehrbar ist, scheint dies für die Folgereaktion (Teilchenwachstum) nur in beschränktem Maße zu gelten; mindestens

Literatur S. B 819.

dürften die Geschwindigkeiten beider Reaktionen merklich verschieden sein und insbesondere auch verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzen. Dies geht zum Beispiel daraus hervor, daß der Zustand einer $FeCl_3$-Lösung von ihrer Vorgeschichte abhängt: eine bei 37° dauernd aufbewahrte Lösung zeigt andere Eigenschaften als eine solche, die zuerst kurze Zeit auf 80° erhitzt und dann bei 37° gehalten wird. Der Unterschied ist an Farbe und Teilchengröße erkennbar, insbesondere aber daran, daß die Verteilung des Chlors zwischen Lösung und Solteilchen in beiden Fällen nicht dieselbe ist; siehe S. B 191. Zu ähnlichen Ergebnissen sind auch Lottermoser, Lesche[328]) gekommen.

Die Hydrolyse eines Ferrisalzes verläuft um so vollständiger, je höher Verdünnung und Temperatur der Lösung sind; da die Reaktion umkehrbar ist, so wird sie durch Entfernung der Reaktionsprodukte gefördert; dies kann etwa durch Beseitigung der freien Säure mittels Dialyse oder chemische Bindung (durch Metalle oder Alkalien) erfolgen. Dementsprechend wird man die Verfahren zur Soldarstellung durch Hydrolyse einteilen können nach den besonderen Versuchsbedingungen, unter denen die Reaktion vor sich geht.

Hydrolyse bei Raumtemperatur

Ferrinitrat. Über den Verlauf der Hydrolyse s. S. B 343. Solbildung beobachteten Antony, Gigli[33]) und Wiedemann[14]). Die Herstellung von Solen aus Ferrinitrat ist mehrfach in Verbindung mit Dialyse durchgeführt worden (s. S. B 798).

Ferrichlorid. Hydrolysenverlauf s. S. B 186—191. Nach Zocher, Heller[303]) sind Lösungen von 0,08 bis 0,50% $FeCl_3$ nach 62 Tagen völlig in Sole (ohne Bodensatz) übergegangen; konzentriertere Lösungen (bis 3%) zeigen geringen Bodensatz; die Trübung der Lösungen nimmt mit der Konzentration ab. Nach längeren Zeiten treten in den verdünnten Lösungen Schichtungen und Abscheidungen auf (s. Tabelle im Original); die freiwillige Hydrolyse ist der beste Weg zur Herstellung von Taktosolen (s. S. B 830).

Ferriacetat. Hydrolyse s. S. B 366. Die Lösungen der 6-Acetato-3-Ferriacetate zeigen nach Galecki[134]) in gewissem Grade das Verhalten von Kolloidlösungen (s. Krause[275])). Aus salizylhaltiger Ferriacetatlösung erhielt Oechsner de Coninck[78]) nach mehreren Monaten ein Sol.

Ferriäthylat (s. S. B 222, 395) liefert infolge seiner starken Hydrolyse beim Eintragen des festen Salzes oder seiner alkoholischen Lösung in Wasser leicht (negative) Sole erheblicher Konzentration (Grimaux[22]), Vorländer[132]), Thiessen, Körner[293])). Nähere Angaben über diese „elektrolytfreien" Kolloidlösungen S. B 797.

Einfluß der Belichtung

Die mit Solbildung einhergehende Hydrolyse von Ferrisalzlösungen wird durch Licht beschleunigt. Derartige Wirkungen fanden Scheurer-Kestner[5]) an basischen (nicht an neutralen) Ferrinitratlösungen, Krecke[10]) sowie Zocher, Heller[303]) an Ferrichloridlösungen; hierbei nahm die Lichtwirkung mit der Konzentration ab.

Hydrolyse mit gleichzeitiger Dialyse

Diese Verfahren, die elektrolytarme Sole liefern, werden später, S. B 798, besprochen werden.

Hydrolyse bei erhöhter Temperatur

Da Temperatursteigerung die Hydrolyse verstärkt und beschleunigt, (s. S. B 186ff.), so begünstigt sie auch die Solbildung. Bei erhöhter Temperatur machen

Literatur S. B 819.

sich die nicht umkehrbaren Vorgänge der Teilchenaggregation geltend, die je nach der Vorgeschichte eines Systemes bei gleicher Endtemperatur zu verschiedenen Gleichgewichtszuständen führen können.

Eisennitrat. Die beim Sieden verdünnter Eisennitratlösungen eintretende Rotfärbung ist von Schönbein[2]) und Hausmann[3]) beobachtet worden, die allerdings die besondere Natur der roten Lösungen nicht erkannten. Scheurer-Kestner[5]) erhielt durch längeres Erhitzen von basischem Eisennitrat mit Wasser im Einschlußrohr bei 100° ziegelrote Flüssigkeiten, die er durch Ausflockung und Fehlen der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Reaktionen als Sole kennzeichnete.

Eisenchlorid. Aus sehr verdünnten Lösungen erhielt Debray[9]) beim Erhitzen auf 70° tiefrote Sole; Krecke[10]) konnte bei 80—100° Lösungen von 2—4% $FeCl_3$ in Sole überführen. Er, sowie später Ufer[146]), Sen, Ganguly, Dhar[206]) und Sorum[274]) stellten Kolloidlösungen her durch Eintropfen von konzentrierter $FeCl_3$-Lösung in siedendes Wasser. Bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (bis ~ 140° im Autoklaven) arbeiteten Ayres, Sorum[314]) nach demselben Verfahren; hierbei hatten Temperatur und Konzentration keinen Einfluß auf die Teilchengröße. Von Malfitano[63, 64, 105]) sowie Heymann[270]) wird angegeben, daß die bei 20—40° durch Alterung entstehenden gelbbraunen Sole im Dunkelfeld zahlreiche Submikronen zeigen und also viel gröbere Teilchen enthalten, als die bei 80° entstehenden rotbraunen Lösungen, die vorwiegend diffuses Amikronenleuchten erkennen lassen.

Ferriacetat. Das klassische Verfahren zur Gewinnung eines Eisenoxydsols wurde von Péan de St.-Gilles[4]) (1855) aufgefunden, als er eine verdünnte Ferriacetatlösung auf siedendem Wasserbade erhitzte; nach 4—5 Stunden entstand eine ziegelrote, opaleszierende Flüssigkeit, in der Durchsicht klar, in der Aufsicht trüb. Nach 25—30stündigem Erhitzen verlor die Lösung ihren metallischen Geschmack; erst nach Verdampfen der abgespaltenen Essigsäure fand Fe_2O_3-Abscheidung statt. Die von Péan de St.-Gilles angegebenen Reaktionen der Flüssigkeit kennzeichnen sie als Sol nach heutiger Auffassung. Ähnliche Sole sind auch von Reinitzer[19]) dargestellt worden. Weiser[176]) hat festgestellt, daß die Farbe der aus Acetat gewonnenen Kolloidlösungen verschieden ausfällt, je nachdem man frische oder eine 10 Tage bei Raumtemperatur gealterte Lösung kocht.

Zusammensetzung der Lösung		Farbe des Sols	
ccm 0,7-m-Ferriacetat	ccm Wasser	aus gealterter Lösung	aus frischer Lösung
50,0	0	rotorange	sehr dunkelrot
25,0	25,0	orange	dunkelrot
12,5	37,5	hellorange	rot
6,3	43,7	gelb	hellrot
3,2	46,8	kanariengelb	orangerot

Solbildung durch Oxydation

Fe_2O_3-Sole werden erhalten, wenn Verbindungen von niedrigwertigem Eisen in neutraler Lösung mit neutralem Oxydationsmittel behandelt werden. Bei diesen Verfahren — soweit sie von Ferrosalzen ausgehen — scheint es sich um Solbildung durch Hydrolyse des zuerst durch Oxydation entstandenen basischen Ferrisalzes zu handeln.

Literatur S. B 819.

Neidle, Crombie[155]) bereiteten ein Fe_2O_3-Sol durch Zusatz von 0,2 Molen $KMnO_4$ in 600 ccm Wasser zu 1 Mol $FeCl_2$ in 1000 ccm Wasser. Neidle[159]) und Browne[195]) oxydierten eine Lösung von 200 g $FeCl_2$/l mit 3%igem H_2O_2, bis kein $Fe^{\cdot\cdot}$ mehr vorhanden war; Gawrilow[216]) oxydierte $Fe(HCO_3)_2$-Lösung mit H_2O_2 (s. S. B 799).

Aus $Fe(CO)_5$ erhielten Freundlich, Wosnessensky[196]), Freundlich, Löbmann[289]), Freundlich, Greensfelder[290]) durch Oxydation mit H_2O_2 ein fast elektrolytfreies Sol, dessen Darstellung S. B 797 näher beschrieben wird.

Eine wässrige Suspension von feingepulvertem Eisenkarbid wird nach Heller[374]) durch H_2O_2 zu einem orangegelben Sol oxydiert.

Fe_2O_3-Sole aus Eisenmetall

Oxydationsvorgänge spielen offenbar eine Rolle bei der Bildung von Fe_2O_3-Solen aus Eisenmetall. Traube-Mengarini und Scala[103]) haben gefunden, daß Eisen mit destilliertem Wasser in der Luftleere Sole liefert, die allmählich braunrot werden; nach Nordenson[147]) handelt es sich um Fe_2O_3-Sole.

Bei Zerstäubung von Eisendrähten im elektrischen Lichtbogen nach Bredig[35]) oder durch oszillierende Entladung[97]) in Wasser oder wässrigen Lösungen nahm man — ebenso wie bei den Edelmetallen — zuerst auch bei Eisen die Bildung kolloider Metallösungen an (Ehrenhaft[45]), Billitzer[46]), Cotton, Mouton[79]), Zavrieff[141])), und Scarpa[71]) glaubte diese Auffassung durch magnetische Messungen stützen zu können. Burton[70]) hat dann aber darauf hingewiesen, daß bei der Zerstäubung in Wasser Eisenoxydsole entstehen, und dieser Meinung sind Svedberg[97]) und Malarski[167]) beigetreten. Schmauß[65]) hat bei Zerstäubung von Eisen in Gelatinelösung unter Luftzutritt gelbbraune negative Fe_2O_3-Sole erhalten, während bei Luftausschluß grüne positive FeO-Sole entstanden, die durch Oxydation an Luft leicht in die Fe_2O_3-Sole übergingen.

Da schon kompaktes Eisen von luftfreiem Wasser oxydiert wird (vgl. S. A 377ff.), so ist eine sofortige Oxydation zerstäubten Eisens, insbesondere bei Luftzutritt, durchaus verständlich. Zuerst wird wahrscheinlich Metalldampf gebildet, der sich oxydiert und dann zu Kolloidteilchen kondensiert. Das Zerstäubungsverfahren ist deshalb auch als „Kondensation“ zu betrachten.

Kondensations-Dispersions-Verfahren

Bei den bisher beschriebenen Verfahren zur Solbereitung findet ausschließlich Teilchenvergrößerung statt. Dies wird auch dann noch zutreffen, wenn man die bei der Hydrolyse auftretenden $H^{\cdot}$-Ionen durch sehr langsamen Zusatz alkalischer Stoffe bindet und dadurch die Hydrolyse fördert. Wenn aber der Zusatz der OH'-liefernden Stoffe zu einer $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösung schnell erfolgt, so wird — wenigstens vorübergehend — die Bildung eines Fe_2O_3-Koagels stattfinden, das weiterhin unter geeigneten Bedingungen peptisiert werden kann. In diesem Falle wird das Sol durch Zusammenwirken von Kondensation und Dispersion entstehen, wobei der Anteil dieser oder jener Wirkung von den besonderen Versuchsumständen abhängt. Man hat bisher die wichtigen Verfahren zur Herstellung von Fe_2O_3-Solen durch Einwirkung von löslichen oder unlöslichen Hydroxyden auf $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen den Dispersionsverfahren zugerechnet; die Unterscheidung von diesen dürfte die Übersicht erleichtern.

Wechselwirkung zwischen Fe_2O_3-Koagel und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösung

Ein Fe_2O_3-Sol erhielt Graham[7]) durch Auflösen von frischgefälltem und gutgewaschenem $Fe(OH)_3$ in $FeCl_3$-Lösung; hierbei wird einerseits die Hydrolyse

Literatur S. B 819.

des $FeCl_3$ durch Bindung der $H^{\cdot}$-Ionen gefördert und dabei gleichzeitig $Fe(OH)_3$ peptisiert; der Elektrolytgehalt des Sols wurde durch Dialyse entfernt. (S. Seite B 798). Dies Verfahren ist vielfach benutzt und beschrieben worden, z. B. von Picton, Linder[30]), Maffia[124]), Thomas, Frieden[197]), Browne[195]); Oberhard[271]) gibt eine genaue Arbeitsvorschrift für die Herstellung des pharmazeutischen liquor ferri oxychlorati: hiernach werden 360 Teile $FeCl_3$-Lösung (10%) in der Kälte mit 540 Teilen NH_3 (5%) allmählich versetzt, wobei immer wieder Auflösung eintritt. Die Flüssigkeit wird in ein kaltes Gemisch von 90 Teilen NH_3 (10%) und 1500 Teilen H_2O eingetragen, der entstehende Niederschlag chlorfrei gewaschen, mit 40 Teilen $FeCl_3$-Lösung (10%) peptisiert und auf dem Wasserbad völlig zur Lösung gebracht.

Systematische Untersuchungen über Peptisation von $Fe(OH)_3$ in $FeCl_3$-Lösungen liegen vor von Dumanski, Ssimonowa[339, 354]). Die Ergebnisse sind in Dreieckskoordinaten dargestellt.

Die Peptisation in der Kälte kann je nach der Vorbehandlung des Gels ziemlich lange dauern, in der Wärme erfolgt sie schneller. Kühnl, Pauli[220]) haben Peptisation und Wärmehydrolyse verbunden, indem sie gefälltes $Fe(OH)_3$ in 10%iger $FeCl_3$-Lösung tagelang kochten; sehr reines (gealtertes?) $Fe(OH)_3$ soll sich nur langsam peptisieren. Heller[374]) hat $Fe(OH)_3$ mit $FeBr_3$-, $Fe_2(SO_4)_3$-, Fe^{III}-acetat-Lösung peptisiert, jedoch nur unbeständige Sole erhalten.

Einwirkung von Alkalien auf $Fe^{\cdots}$-Lösungen

Von Graham[7]) ist ein Fe_2O_3-Sol erhalten worden durch allmählichen Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung zu Ferrichloridlösung, solange sich der zuerst entstehende Niederschlag beim Rühren wieder löste; auch hier sind an der Solbildung Dispersion und Kondensation beteiligt. Reinigung des Sols erfolgt durch Dialyse, s. S. B 798. Grahams Arbeitsweise ist auch von Browne, Mathews[184]) und von Maffia[124]) benutzt worden. Statt Ammoniumcarbonat hat man auch vielfach Ammoniumhydroxyd verwendet, z. B. Thomas, Johnson[198]), Thomas, Frieden[197]), Wobbe[36]); nach Neidle, Barab[160]) wird eine Lösung von 25 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 250 ccm H_2O mit 127 ccm einer 1,36 n-NH_3-Lösung unter kräftigem Schütteln allmählich versetzt; Arbeitsvorschrift auch in „Deutsches Arzneibuch", 6. Ausgabe, Berlin 1926, S. 400.

Müller[87]) erhitzte eine 0,4%ige $FeCl_3$-Lösung zum Sieden und setzte solange 0,5 n-KOH-Lösung zu, wie sich der entstehende Niederschlag noch löst ($\sim$ 20,9 cm^3).

Dumanski, Buntin, Kniga[247]) verwendeten außer $KHCO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3 auch unlösliche Erdalkali- und Metallcarbonate, wobei natürlich Fremdstoffe in die Sole hineingelangen. — Cohen[142]) hat die Hydrolyse einer Ferrinitratlösung dadurch gefördert, daß er die abgespaltene HNO_3 durch feinverteiltes Kupfer fortnahm.

Dispersionsverfahren

In vielen Fällen geht nach S. B 791 mit der Dispersion (Peptisation) eine Kondensation einher; dies ist insbesondere der Fall bei der Peptisation von Fe_2O_3-Gelen in $FeCl_3$-Lösung (S. B 791), die gewöhnlich als typische Dispersion gilt. In diesem Abschnitt sollen nur diejenigen Verfahren beschrieben werden, bei denen vorwiegend gröbere Fe_2O_3-Teilchen in einem stabilisierenden Dispersionsmittel zu Kolloidteilchen verkleinert werden. Allgemein ist zu den

Dispersionsverfahren zu bemerken, daß durch Rühren und Schütteln die Peptisierung begünstigt wird (Freundlich, Basu[222])) und daß die peptisierte Menge von der Masse des Bodenkörpers nicht unabhängig ist (Wo. Ostwald[251]), Boutaric, Perreau[273])).

Peptisation in Säuren

Das aus 300 ccm siedender 0,16%iger $FeCl_3$-Lösung mit NH_3 gefällte und ohne weiteres Kochen durch Dekantieren ausgewaschene Gel wird nach Müller[87]) mit steigenden Mengen 0,05 n HCl gekocht, bis Peptisation eingetreten ist (45,2 ccm 0,05 n-HCl). Thomas und Frieden[197]) ließen die Solbildung in der Kälte vor sich gehen. Durch Peptisation von frischem $Fe(OH)_3$ mit wenig Essigsäure, Einengen der Lösung durch Kochen und Heißdialyse stellten Mittra, Dhar[355]) ein sehr konzentriertes Sol her, das 81 g Fe_2O_3/l und 0,96 g Essigsäure/l enthielt. Die Kinetik der Peptisation von $Fe(OH)_3$ in HCl-Lösung verschiedener Konzentration bei Raumtemperatur ist von v. Buzágh[272]) untersucht worden. Seine Ergebnisse findet man in Figur B 177. Die Geschwindigkeit der Peptisation ist durch die bereits früher (S. B 626) mitgeteilte Gleichung darstellbar.

Fig. B 177. Peptisation von $Fe(OH)_3$ in HCl wechselnder Konz. bei Raumtemp.[272]).

Péan de St.-Gilles[4]) erhitzte durch NH_3 gefälltes $Fe(OH)_3$ mehrere Stunden mit Wasser auf 100°, bis es ziegelrot geworden war; das Produkt lieferte dann mit verdünnter HCl oder HNO_3 eine Kolloidlösung. Nach Krause[276]) ist lufttrockenes ortho-Ferrihydroxyd mit HCl oder Essigsäure nicht peptisierbar, wohl aber meta-Ferrihydroxyd oder gealtertes (meta-Hydroxyd-haltiges) Trockengel (über ortho- und meta-Ferrihydroxyd vgl. B 233, 253, 270). Ebenso sind nach dem Glühen weder ortho- noch meta-Ferrihydroxyd durch 0,01 n-HCl oder Essigsäure in ein Sol überführbar, dagegen gelingt dies nach Krause[292]) mit geglühtem Ferriferrit (s. S. B 270). Nach Kühnl und Pauli[219]) erfolgt die Solbildung von sehr reinem, beim Waschen gealtertem Fe_2O_3-Gel mit starken Säuren nur sehr schwierig.

Die Peptisation von $Fe(OH)_3$ durch As_2O_3-Lösungen ist zuerst von Sen[223]), dann sehr ausführlich von Boutaric, Perreau[273]) untersucht worden. Die Menge des angewandten Gels beeinflußt die Solbildung (wegen Adsorption) wesentlich; Alterung des Gels setzt die Peptisierbarkeit stark herab. Vgl. auch negative Sole, S. B 796.

Heller[374]) hat die Peptisation des $Fe(OH)_3$ auch mit Propion-, Butter-, Milch-, Zitronen-, Malon- und Oxalsäure durchgeführt, doch liefern die letzten 4 Säuren keine beständigen Sole.

Peptisation in Wasser

Die in den Fe_2O_3-Gelen enthaltenen Salze ermöglichen vielfach die Dispersion in reinem Wasser (ohne Zusatz eines Dispersionsmittels); daher kommt es, daß beim Auswaschen von Ferrihydroxydniederschlägen häufig Solbildung eintritt. Nach einer älteren Vorschrift von Wright[20]), die von Kratz[125]) nochmals durchgearbeitet ist, werden 10 ccm 10%iger $FeCl_3$-Lösung langsam zu 200 ccm konzentrierter NH_3-Lösung zugesetzt, worauf man das Gemisch auf dem Wasserbade trocken dampft und den Rückstand sofort mit siedendem Wasser völlig

auswäscht. Nach Entfernung des NH_4Cl verbleibt ein unfühlbares rotbraunes Pulver, das mit Wasser ein Sol liefert. — Schweikert[80]) verwandelte eine $FeCl_3$-Lösung durch vorsichtigen Na_2CO_3-Zusatz zuerst in ein Sol (vgl. S. B 799), koagulierte dies durch weiteres Na_2CO_3, wusch den Niederschlag teilweise aus und konnte ihn dann durch Wasser peptisieren. — Ein durch Erhitzen von $Fe(OH)_3$ in Wasser unter Druck auf 150—160° entstehender gut filtrierbarer, ziegelroter Niederschlag ist nach Waschen und Trocknen bei ausreichendem Elektrolytgehalt in Wasser (sonst in Elektrolytlösungen) peptisierbar (v. Buzágh[387])).

Lesche[304, 328]) ließ sehr gut gewaschenes $Fe(OH)_3$-Gel in Wasser 20 Monate stehen, wobei allmählich Solbildung eintrat. Um möglichst weitgehend elektrolytfreie Sole zu erhalten, arbeitete Bradfield[191]) folgendermaßen: Durch NH_4OH in geringem Überschuß wird $Fe(OH)_3$ in feinen Flocken gefällt und sogleich solange gewaschen, bis es sich kolloid löst. Das Sol zentrifugiert man mit großer Drehzahl, suspendiert das abgeschiedene Fe_2O_3 in Wasser und wiederholt dies Verfahren mehrfach, wobei Niederschläge verschiedener Teilchengröße erhalten werden, die in Wasser leicht peptisierbar sind.

Peptisation in alkalischen Lösungen

Das von Krause[276]) als meta-Ferrihydroxyd bezeichnete Präparat ist sowohl feucht als auch lufttrocken durch verdünnte NH_3-Lösung peptisierbar; auch gealtertes ortho-Ferrihydroxyd, das meta-Hydroxyd enthält, gibt mit NH_3 ein Sol. Diese Sole haben negative Teilchenladung (s. S. B 795).

Mischsole und Sole mit Schutzkolloiden

Wenn man bei der Hydrolyse von Ferrisalzlösungen zur Bindung der freien Säure Hydroxyde oder Carbonate mehrwertiger Metalle verwendet (s. S. B 792), so kann das zugesetzte Hydroxyd selbst peptisiert werden, sofern es solbildend ist; ebenso kann Fe_2O_3-Gel in einer anderen Metallsalzlösung peptisiert werden und gleichzeitig die Solbildung aus dem betreffenden Metallsalz fördern. In beiden Fällen werden Mischsole entstehen, die zum Teil durch Kondensation, zum Teil durch Dispersion gebildet sind. Hierbei ist natürlich Voraussetzung, daß eine wechselseitige Ausflockung der Sole (vgl. S. B 816) nicht stattfindet. Unter dieser Bedingung wird man auch aus Lösungsgemischen durch Hydrolyse oder aus gemischten Gelen durch Peptisation Mischsole erhalten können.

Eisenoxyd-Aluminiumoxydsole hat zuerst Schneider[27, 28]) hergestellt, indem er $Al(OH)_3$ mit $FeCl_3$- oder $Fe(NO_3)_3$-Lösung oder $Fe(OH)_3$ mit den entsprechenden Aluminiumsalzlösungen behandelte. In derselben Weise arbeiteten auch Ruegg[253]) sowie Kühnl, Pauli[220]); die beiden letzten stellten fest, daß die Zusammensetzung der „heteropeptoiden" Al_2O_3-Fe_2O_3-Sole ziemlich unabhängig von der Art der Darstellung ist; die beiden Oxyde sind am Aufbau jedes Solteilchens beteiligt. Zahlreiche Mischsole hat Pappadá[126]) durch Auflösen der Hydroxyde von Cr, Al, Mg, Zn, Cd, Ag, Mn, Ni, Cu, Co in $FeCl_3$-Lösung erhalten; es zeigte sich aber, daß bei der Dialyse die Oxyde der zweiwertigen Metalle das Sol verlassen; vgl. hierzu Beloussow, Beloussowa, Timochina[316]).

Ein Fe_2O_3-ThO_2-Sol ist von Szilárd[81]) durch Peptisierung von $Fe(OH)_3$ in Thoriumnitratlösung erhalten worden.

Fe_2O_3-SiO_2-Sole haben Fodor, Reifenberg[252]) nach verschiedenen Verfahren und mit verschiedenen Eigenschaften erhalten. Ein feuerrotes, negatives Sol entsteht durch Peptisation von geglühtem Fe_2O_3 in einem dialysierten

Literatur S. B 819.

SiO_2-Sol von $p_H = 7$—8; bei $p_H = 4$ wird geglühtes Fe_2O_3 nicht mehr peptisiert. Bei Anwendung von Fe_2O_3-Gel erhält man ein gelbes und durch Mischen kolloider Fe_2O_3- und SiO_2-Lösungen ein rotbraunes Sol. Oxydation eines FeO-Sols ergibt eine weingelbe Flüssigkeit.

Für die hier beschriebenen Mischsole kann man den neben Fe_2O_3 vorhandenen zweiten Solbestandteil auch als „Schutzkolloid" betrachten.

Über negative Sole mit Schutzkolloiden siehe S. B 796.

Negative Fe_2O_3-Sole

Die Bildung der früher beschriebenen Sole mit positiv geladenen Teilchen erfolgt stets in Lösungen, die Ferrisalz oder Säuren im Überschuß enthalten; man kann aber auch unter bestimmten Bedingungen insbesondere im alkalischen Medium Sole mit negativen Teilchen erzeugen, die allerdings meist wenig beständig sind.

Ladungsänderung. Malarski[167]) beobachtete beim mehrfachen Filtrieren eines durch Metallzerstäubung gewonnenen Fe_2O_3-Sols Ladungswechsel der anfänglich positiven Teilchen; vgl. hierzu Freundlich[E, (4. Aufl.)140]). — Ein negatives Sol bildet sich, wenn das positiv geladene Sol mit soviel Alkalilösung behandelt wird, daß die zuerst eintretende Fällung wieder in Lösung geht (Powis[149]), Kruyt, van der Spek[173]), Freundlich, Wosnessensky[196])).

Diese Erscheinung wird deutlich aus Angaben von Sen[248]), der eine Lösung von 0,5 Milliäq. $FeCl_3$ und ein Millimol Glycerin in 10 ccm mit steigenden Mengen NaOH versetzte.

NaOH in Milliäq.	Zustand und Reaktion der Lösung	Ladung
0,333	klar; sauer	positiv
0,37	leicht trüb, klärend	
0,444	trüb, nicht absitzend; sauer	
0,50	Niederschlag, absitzend; neutral	
0,555	trüb, schlecht absitzend; alkalisch	
0,629	trüb, klärend; alkalisch	negativ

Der Ladungswechsel scheint noch sicherer zu gelingen, wenn positiv geladene Sole mit alkalisch reagierenden Salzen mehrwertiger Anionen behandelt werden: Boutaric, Perreau[255]) und Kruyt, van der Spek[173]) benutzten Na_2HPO_4, Mayanagi[234]), Hazel, Ayres[340]) arbeiteten mit $K_4Fe(CN)_6$ und Rona, Lipmann[207]) hatten Erfolg mit Natriumcitrat.

Unmittelbare Herstellung negativer Sole. Das durch Hydrolyse von Eisentriäthylat[22]) entstehende elektrolytarme Sol, dessen Gewinnung S. B 797 näher beschrieben wird, ist negativ geladen. Dasselbe gilt für das durch Peptisation von meta-Ferrihydroxyd mit Ammoniak nach Krause[276]) (S. B 793) gewonnene Sol sowie für die Kolloidlösung, die Freundlich, Wosnessensky[196]) erhielten, als sie den durch Kochen ihres Carbonylsols (S. B 797) abgeschiedenen Fe_2O_3-Niederschlag mit NaOH behandelten. Powis[149]) erzeugte ein negatives Sol, indem er unter ständigem Schütteln langsam 100 ccm frisch bereitete 0,01 n-$FeCl_3$-Lösung in 150 ccm 0,01 n-NaOH-Lösung einfließen ließ; das klare Sol koaguliert bei längerer Dialyse. Auch wenn an Stelle von NaOH eine 10%ige Ammoniumcarbonatlösung benutzt wird, erhält man nach Liesegang[C, S. 52]) das negativ geladene Sol.

Literatur S. B 819.

Negative Sole mit Schutzkolloiden (Stabilisatoren). Bereits 1827 hatte H. Rose[1]) angegeben, daß die Fällung von Fe˙˙˙ durch OH′, in Gegenwart von Glycerin, Zucker, Mannit verhindert wird. Grimaux[21]) hat dann weitere ähnlich wirkende organische und anorganische Stoffe gefunden, und später ist deren Zahl noch erheblich vergrößert worden (vgl. z. B. Riffard[12]), Robin[23])). Es kann kein Zweifel sein, daß das Ausbleiben der Fe˙˙˙-Reaktion mit OH′ in Gegenwart gewisser hydroxylhaltiger organischer Stoffe (Oxysäuren, Polyphenole usw.) auf Bildung alkalibeständiger Komplexe mit Fe^{III} im Anion zurückzuführen ist (vgl. S. B 141 und B 362); andererseits scheint aber in vielen Fällen auch die Bildung eines durch Schutzkolloide stabilisierten negativen Sols vorzuliegen. Diese Ansicht wird auch von Goldschmidt, Weingardt, Bachmann[291]) vertreten, die systematische Untersuchungen über Niederschlagbildung in den Systemen $FeCl_3$-Glycerin (Mannit, Rohr-, Traubenzucker)-Alkali durchgeführt haben und dabei fanden, daß die Natur der entstehenden Lösung (Komplex oder Sol) von dem Mischungsverhältnis der Komponenten abhängig ist. (Vgl. die Diagramme im Original). Dhar und Ghosh[235]) nehmen sogar zwischen Sol- und Komplexbildung enge Beziehungen an, indem jene dieser vorangehen soll.

Glycerinhaltige negative Fe_2O_3-Sole sind in den bereits angeführten Abhandlungen[21, 291]) ferner von Mehrotra, Sen[250]) beschrieben; zur Darstellung läßt Fischer[104]) in ein Gemisch von 30 ccm 5 n-NaOH + 20 ccm Glycerin eine 0,66 n-$FeCl_3$-Lösung eintropfen; Rona, Lipmann[207]) versetzten 30 ccm n-NaOH mit 12 ccm Glycerin, dann mit 260 ccm Wasser und schließlich mit 98 ccm 0,3 n-$FeCl_3$-Lösung; die negative Teilchenladung ist nachgewiesen.

Zucker und ähnliche Stoffe als Stabilisatoren haben Grimaux[22]) und Goldschmidt, Weingardt, Bachmann[291]) (s. oben) verwendet. Mehrotra, Sen[249, 250]) stellten die Mengen Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Lactose fest, die bestimmten $FeCl_3$-Lösungen zugesetzt werden müssen, um Fällung durch OH′ zu verhindern. Von Dumanski und Mitarbeitern[329, 330, 354]) sind systematische Versuche über Niederschlagsbildung und Peptisierung in den Systemen $Fe(OH)_3$-Mannit-Alkali und $Fe(OH)_3$-Tartrat-Alkali durchgeführt worden.

Protalbinsäure (Eiweißspaltprodukt) als Schutzkolloid haben Kalle & Co.[43]) und Paal, Hartmann[169]) benutzt; der Niederschlag aus protalbinsaurem Natrium und Fe˙˙˙ wird mit Alkali gelöst oder $Fe(OH)_3$ in Protalbinat peptisiert.

Eieralbumin als Peptisationsmittel von grobem Fe_2O_3 bei verschiedenem p_H haben Freundlich, Lindau[337]) untersucht (vgl. S. B. 818).

Arsenithaltige negative Sole hat schon Grimaux[22]) in Händen gehabt; Mehrotra, Sen[250]) stellten die zur Fällungsverhinderung erforderlichen As_2O_3-Mengen fest. Sen, Ganguly, Dhar[206]) erhielten ein klares Sol aus 10 ccm 1,88 n-$FeCl_3$ + 75 ccm 0,06 n-As_2O_3 + 25 ccm n-NaOH-Lösung. Sie konnten negative Sole auch durch Peptisation von $Fe(OH)_3$ mit Natriumarsenit, -tartrat und -citratlösungen erhalten.

Nicht alkalische negative Sole gewannen Dhar und Sen[199]) beim Schütteln von frischem $Fe(OH)_3$ mit Lösungen von Arsenig-, Bor-, Molybdän-, Mekon- oder Weinsäure. Frei von Alkali war auch das von Schmauß[65]) durch Zerstäubung von Eisen in Gelatinelösung hergestellte negative Fe_2O_3-Sol, s. S. B 791.

Herstellung elektrolytarmer Fe_2O_3-Sole

Die weitaus meisten der oben beschriebenen Verfahren führen zu Fe_2O_3-Solen mit großem und wechselndem Elektrolytgehalt. Zu elektrolytarmen Solen gelangt man durch Dialyse oder unmittelbar durch einige besondere Verfahren.

Unmittelbare Herstellung elektrolytarmer Fe_2O_3-Sole

Aus Ferriäthylat: Grimaux[22]) stellte eine Lösung von Ferriäthylat durch Wechselzersetzung alkoholischer $FeCl_3$- und Natriumäthylatlösungen her; nach Abscheidung des NaCl wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich durch Hydrolyse ein Sol bildete; die Versuche sind von Lottermoser[D, S. 7]) und Vorländer[132]) wiederholt worden. Da bei dieser Arbeitsweise geringe Mengen NaCl gelöst bleiben, auch die genaue Äquivalenz von $FeCl_3$ und $NaOC_2H_5$ schwierig zu erreichen ist, haben Thiessen und Körner[293]) zuerst reines kristallisiertes $Fe(OC_2H_5)_3$ dargestellt und dessen alkoholische Lösung hydrolysiert. Die so entstehenden hellgelben sehr feinteiligen negativen Sole, die durch CO_2-freie Luft von Alkohol befreit werden können, sind nur bei sehr geringer Konzentration (0,08 bis 0,2 g Fe_2O_3/l) einigermaßen haltbar; bei größerer Konzentration tritt schnell Flockung ein. Durch 0,0001 n-NaOH oder $>$ 0,0005 n-HCl ließen sie sich stabilisieren.

Wird $Fe(OC_2H_5)_3$-Lösung unter Zusatz von etwas $FeCl_3$ hydrolysiert, so erhält man beständige, sehr feinteilige positive Sole, die sich durch Eindampfen konzentrieren lassen; sie sind durch gut dosierbaren Elektrolytgehalt ausgezeichnet.

Aus Eisencarbonyl: In einem sorgfältig gesäuberten Kolben aus gutem Glas mit Stopfen werden 300—350 ccm doppelt destilliertes Wasser mit 3—4 g $Fe(CO)_5$ und 0,5—1 ccm 33%igem H_2O_2 (ohne Überschuß) versetzt und geschüttelt, wobei man in kurzen Zwischenräumen die entstehenden Gase (CO, CO_2, O_2) entweichen läßt. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach hellgelb, orange, rot und ist nach 1—$1^1/_2$ Stunden dunkelrot. Es geht wahrscheinlich die Reaktion $2\,Fe(CO)_5 + 3\,H_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 10\,CO + 3\,H_2O$ vor sich. Das positive Sol mit etwa 0,7 g Fe/l ist mehrere Monate haltbar; es enthält wahrscheinlich als Elektrolyt nur H_2CO_3 (Freundlich und Mitarbeiter[196, 289, 290])).

Aus sehr reinem Fe_2O_3-Gel läßt sich durch wiederholtes Peptisieren mit Wasser und Abscheidung durch Zentrifugieren nach Bradfield[191]) sehr elektrolytarmes Sol herstellen (s. S. B 794). — Aus reinen Eisenoxyden (Fe_2O_3, FeOOH) lassen sich nach Heller[374]) durch langdauerndes Verreiben mit Wasser gleichfalls elektrolytfreie Sole gewinnen.

Herstellung von elektrolytarmen Solen durch Dialyse

Seitdem Graham[7]) die Trennung „kristalloider" und „kolloider" Stoffe durch Dialyse gefunden hat, ist diese das wichtigste Hilfsmittel zur Herstellung elektrolytarmer Sole geblieben.

Die sehr gebräuchliche Aussage, daß durch Dialyse ein gegebenes Sol gereinigt, d. h. von den darin enthaltenen Elektrolyten befreit werden könne, ist mißverständlich; bei der Dialyse werden nicht nur die vorhandenen Elektrolyte mehr oder weniger aus dem Sol entfernt, sondern als Folge dieser Abtrennung erleiden die Solteilchen selbst Veränderungen und Umbildungen (fortschreitende Hydrolyse, Aggregation), und das dialysierte Sol ist mit dem Ausgangssol nicht mehr wesensgleich. Durch Dialyse entstehen Sole, die von den ursprünglichen im physikalischen oder chemischen Aufbau mehr oder weniger stark abweichen; bisweilen führt sie sogar zur Ausflockung oder Gelatinierung. Von der Natur des Soles, der Art und Menge der Elektrolyte, der Geschwindigkeit und Temperatur der Dialyse, hängt es ab, wie weit man mit der Entziehung der Elektrolyte gehen kann, ohne den Bestand des Sols zu gefährden. Bei der Herstellung elektrolytarmer Fe_2O_3-Sole unter Benutzung der Dialyse kann man entweder von fertig gebildeten Solen ausgehen, oder aber Solbildung und Dialyse vereinigen.

Literatur S. B 819.

Gleichzeitige Hydrolyse und Dialyse

Die freiwillig verlaufende Hydrolyse der Ferrisalzlösung wird gefördert, wenn die abgespaltene Säure durch Dialyse aus dem Hydrolysengleichgewicht entfernt wird.

Ferrichloridlösungen sind auf diesem Wege in Sole übergeführt worden von van Bemmelen[48]), Thomas, Garard[168]), Heller[374]), Krafft[37]). Kuriloff[133]) dialysierte eine 10%ige $FeCl_3$-Lösung 2 Monate durch entfettete Schweinsblase und erhielt ein Sol mit 1 $FeCl_3$ auf 21 $Fe(OH)_3$.

Ferrinitratlösung ist nach Biltz[47]) dem Chlorid vorzuziehen, weil NO_3' schwächer koagulierend wirkt als Cl'; das Sol war kochbeständig. Wintgen[148]) hat nach denselben Verfahren gearbeitet. Das Sol aus Nitrat soll nach Heller[374]) bei weitgehender Dialyse weniger beständig sein, als ein solches aus Acetat, das zuerst von Graham[7]) hergestellt worden ist.

Solreinigung durch Dialyse

Daß bei der Entfernung molekulardisperser Stoffe aus Kolloidlösungen durch Dialyse mehr oder weniger weitgehende Änderungen der Solstruktur stattfinden, ist bereits oben angegeben worden.

Ein großer Teil der nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Sole — mit Ausnahme der elektrolytarmen, S. B 797 — ist durch Dialyse von Fremdstoffen befreit worden. In den meisten Fällen ist die Dialyse in der Kälte durchgeführt worden, bisweilen hat sich aber auch Heißdialyse (z. B. Sorum[274, 357])) oder zuerst kalte und dann (nach Entfernung koagulierender Elektrolyte) heiße Dialyse als zweckmäßig erwiesen (Neidle[159]), Browne[195])). Bestimmte Vorschriften für die Dauer der Dialyse sind nicht zu geben. Sie wurde meist solange fortgesetzt, bis im Außenwasser des Dialysators keine wesentlichen Elektrolytmengen mehr auftraten. Entfettete tierische Blasen, Pergamentpapier, Kollodiumschichten, Cellophan sind verwendet worden. Nach Heller[374]) soll Kollodium eine weitergehende Dialyse ermöglichen als Pergament.

Elektrodialyse, d. h. Dialyse unter Stromdurchgang (Kathode im Sol) hat zuerst Coehn[34]) verwendet; Tribot, Chrétien[66]) geben an, daß der Stromdurchgang die Dialyse beschleunige und den HCl-Gehalt des Sols vermindere. Verwandt mit diesem Verfahren ist die Elektrodekantierung von Pauli[356]), bei der in der Strombahn sich elektrolytarmes konzentriertes Sol unter einer elektrolytreicheren Lösung schichtet, die durch Abgießen entfernt werden kann.

Eine Grenze bis zu der ein Elektrolytgehalt aus dem Sol entfernt werden kann, ist natürlich allgemein nicht angegeben; als Anhaltspunkt mögen folgende Befunde dienen: ein mit Faltendialysator 5—10 Tage dialysiertes sehr stabiles Sol hatte ein Leitvermögen von $9{,}4 \times 10^{-6}$ Ohm^{-1} (Kühnl, Pauli[219])); ein durch Elektrodekantierung gereinigtes, ebenfalls sehr stabiles Sol mit 8 g Fe/l hatte nur $2—5 \times 10^{-6}$ Ohm^{-1} (Neurath, Pauli[373])). Durch Heißdialyse erhielt Sorum[357]) ein Sol mit 2—3,6 g Fe/l und weniger als 0,2 mg HCl/l. Handovsky[221]) fand, daß wenig dialysierte Sole nach 1121 Tagen nur geringe Änderung des Leitvermögens zeigen, während stark dialysierte in derselben Zeit erhebliche Zunahme erkennen ließen, ein Zeichen für erhöhte Alterung.

Die *Konzentrierung* von dialysierten Solen kann in üblicher Weise durch Verdampfung erfolgen, wobei die Stabilität des Sols die anzuwendende Temperatur bestimmt; bei zu starker Wasserentziehung tritt leicht Gerinnung ein. Ultrafiltration durch eine Kollodiumschicht hat zuerst Malfitano[54]) zur Kon-

Literatur S. B 819.

zentrierung von Fe_2O_3-Solen benutzt; Wintgen und Vöhl[254]) sowie Duclaux[88]) konnten auf diesem Wege beträchtliche Konzentrationszunahmen erreichen, doch macht dieser darauf aufmerksam, daß nur geringe Drucke angewendet werden dürfen, weil sonst Ausflockung erfolgt.

Technische und pharmazeutische Präparate

Vorwiegend in Patenten sind Verfahren zur Herstellung von Fe_2O_3-Solen beschrieben, die besonderen technischen Zwecken dienen sollen; vom rein chemischen Standpunkt aus bieten sie kaum etwas Neues.

Zur Ausfällung kolloider Torfmassen stellen Gawrilow und Mitarbeiter[216, 192]) ein Sol her durch Oxydation von Ferrobicarbonatlösung mit Chlor, Hypochlorit oder H_2O_2. Für die Wasserreinigung ist ein Präparat von Schweikert[80]) bestimmt, dessen Bereitung S. B 794 angegeben ist. Ohne nähere Angabe beschreibt Schmit[185]) die Peptisation mit sehr verdünnten Säuren.

Als Schutzkolloide für Fe_2O_3-Sole verwendeten Paal, Hartmann[169]) und Kalle & Co.[43]) die Eiweißspaltprodukte Lysalbin- und Protalbinsäure; Müller[161]) stellte ein Sol mit Kirschgummi, Sichel, Stern[177]) ein solches mit Stärkexanthogenat her.

In der Heilkunde werden verwendet: liquor ferri oxychlorati s. S. B 792 und liquor ferri oxychlorati dialys., ein dialysiertes Grahamsches Sol mit 3,3—3,6% Fe (S. B 792). Ferrum oxydatum dialysatum liquidum von Merck ist ebenfalls ein solches; alte Mercksche Sole zeigen oft auffallende Thixotropie (s. S. B 813). Liquor ferri albuminati wird meist durch Behandeln von $FeCl_3$-Lösung mit Albumin und nachfolgende Dialyse gewonnen; es handelt sich demnach um ein Fe_2O_3-Eiweiß-Sol, das alkalibeständig, aber durch NaCl flockbar ist. Der Nachweis einer stöchiometrischen Bindung von $Fe^{\cdots}$ an Protein gelang nicht[15, 17, 18, 24, 25]).

Kolloidchemische Eigenschaften der Fe_2O_3—Hydrosole

G. Lindau-Dresden

Die Mizellen

Aufbau der Mizellen

Auf Grund der umfassenden Untersuchungen von Duclaux[68]), Malfitano[105]), Wintgen u. a.[202, 285]), Pauli u. a.[203, 162]), Lottermoser u. a.[114, 123, 211]), die wesentlich positive Sole untersuchten, kann man sich vom Aufbau der Mizelle (der aus $FeCl_3$- gewonnenen Sole) etwa das folgende Bild machen: Die Mizelle besteht aus einem Kern, der mehr oder weniger stark hydratisiertes Fe_2O_3, FeOCl und auch Wasser in wechselnden Mengen enthält. Dieser Komplex trägt an seiner Oberfläche positive Ionen, denen in äquivalenter Menge Gegenionen entsprechen, die in größerem oder geringerem Betrage abdissoziert sind. Die Dissoziation bewirkt die Ladung der Mizellen, die sich bei der Bestimmung der elektrischen Überführung und der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit äußert, und deren Größe die Stabilität der Sole weitgehend bedingt. Mit

Literatur S. B 819.

Ausnahme von Pauli neigen alle genannten Autoren wie auch Freundlich[85]) zu der Auffassung, daß die aufladenden Ionen mit ihren Gegenionen adsorptiv an der Mizelle gebunden sind und in einem Gleichgewicht zu gleichartigen Ionen in der Lösung stehen. Lottermoser[111, 123, 211]) zeigte an chlorhaltigen Solen, daß bei Verdünnung das Chlorion sich zwischen Mizelle und Dispersionsmittel nach einer Adsorptionsisotherme verteilt. Den gleichen Befund hatte vorher Freundlich[E, 1. Aufl. 322]) wie auch Ostwald[116]) aus Messungen von Dumanski[75]) abgeleitet.

Übereinstimmend finden die meisten Untersucher[68, 105, 114, 123, 162, 202, 203, 211, 285]) bei einigermaßen reinen Solen im Dispersionsmittel neben Cl' stets nur $H^{\cdot}$-Ionen, so daß man annehmen kann, die Cl'-Abgabe aus der Mizelle beruhe auf fortschreitender Hydrolyse der Chloride oder Oxychloride des Eisens. Pauli neigt zu der Ansicht, daß die aufladenden Ionen und ihre Gegenionen konstitutiv zu der Mizelle gehören und diese als echter Kolloidelektrolyt aufzufassen sei. Dem widerspricht die Beobachtung, daß die Sole bei fortschreitender Dialyse immer unbeständiger werden[219, 240]) und es kaum gelingt, Sole herzustellen, deren Dispersionsmittel völlig Cl'-frei ist (zur Kritik der Paulischen Auffassung vgl. z. B. Weiser[341])). Nach Ufer[146]) liegt die Grenze der Beständigkeit eines durch Dialyse von $FeCl_3$ gewonnenen Soles bei einem Chlorgehalt von 0,5 mg Cl/1 g Fe_2O_3 (1 Cl: 440 Fe_2O_3); Linder, Picton[67]) finden die Grenze bei 1 $FeCl_3$: 160 $Fe(OH)_3$ und Pauli, Walter[203]) bei 1 FeOCl : 140 $Fe(OH)_3$.

Die „Formel" der Mizelle kann man etwa schreiben:

$$[x\,Fe_2O_3 \cdot aq,\ y\,FeOCl]\ FeO^{\cdot}\ Cl'$$

Die Formel gibt richtig die Tatsache wieder, daß ein Teil des Cl innerhalb der Mizelle sitzt und daher bei der elektrischen Überführung nicht mitwirkt. Wintgen und Biltz[202]) fanden bei ihren Solen, daß etwa 70—90% des Gesamtchlors in den Mizellen eingeschlossen ist, Neurath, Pauli[373]) ermittelten in einem durch Elektrodekantierung hergestellten, sehr reinen Sol etwa 60% ionisiertes Chlor.

Die quantitative Zusammensetzung der Mizelle läßt sich bestimmen auf Grund der vergleichenden Messung der Leitfähigkeit (S. B 802) von Sol und Ultrafiltrat sowie der elektromotorischen Messung der $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen-Konzentration*) im Sol und Ultrafiltrat und der Kenntnis des Gesamtchlorgehaltes (vgl. Pauli, Valkó[H.])**). So bestimmten Wintgen und Biltz[202, 285]) in verschieden lange dialysiertem Ferrum oxyd. dialys. die „Äquivalentaggregation", d. h. die auf eine Ladung entfallende Zahl von Fe_2O_3-Molekeln (s. Tab. 1, S. B 802). Diese Äquivalentaggregation liegt zwischen 50 und 190. Die Zahl der auf eine Mizelle entfallenden Ladungen finden die Autoren im Mittel zu 6—10000. Ähnliche Untersuchungen führte Lottermoser[211, 351]) durch. Ein Beispiel der Änderung in der Zusammensetzung der Mizelle bei fortschreitender Dialyse von $FeCl_3$ gibt die folgende Tabelle von Pauli und Walter[203]), die in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Wintgen und Biltz steht.

---

*) Die elektromotorische Messung der Acidität in Solen läßt sich in Anwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit der Wasserstoffelektrode nicht durchführen. Übereinstimmende Messungen erhält man mit der Glas- und Chinhydronelektrode[360]).

**) Die Berechtigung der Behandlung solcher Systeme nach den Gesetzen für starke Elektrolyte wird neuerdings von Mukherjee[373a]) auf Grund der bei Verdünnung auftretenden, abweichenden Änderung der Leitfähigkeit der Sole bezweifelt.

Literatur S. B 819.

Zusammensetzung	Äquivalentgewicht
33 $Fe(OH)_3$, 4,5 FeOCl, $FeO^{\cdot}$ Cl^-	4000
60 $Fe(OH)_3$, 5 FeOCl, $FeO^{\cdot}$ Cl^-	7000
70 $Fe(OH)_3$, 4 FeOCl, $FeO^{\cdot}$ Cl^-	8000
130,5 $Fe(OH)_3$, 3,5 FeOCl, $FeO^{\cdot}$ Cl^-	14500

Über das aufladende positive Ion an der Mizelle weiß man noch wenig. Es dürfte wohl nur in sehr unreinen Solen $Fe^{\cdots}$ und vielleicht auch $H^{\cdot}$, bei fortschreitender Dialyse in zunehmendem Maße $FeO^{\cdot}$ sein. Im Dispersionsmittel ist $Fe^{\cdots}$ im allgemeinen nicht nachzuweisen[105, 114, 123, 211]).

Die Ergebnisse der genannten Autoren wird man mutatis mutandis auch auf die nach anderen Verfahren gewonnenen Sole übertragen können. So dürfte das von Freundlich und Wosnessensky[196]) hergestellte Carbonylsol als Gegenion das Carbonation, die durch Hydrolyse von Eisensalzen hergestellten Sole das jeweilige Anion enthalten. Hydroxyl tritt wegen der geringen Dissoziation des Eisenhydroxyds als Gegenion nicht auf[162]). Die chlorfreien Sole von Sorum[357]) dürften nach Neurath, Pauli[373]) als aufladende Bestandteile organische Verunreinigungen enthalten, die aus dem Membranmaterial bei der Heißdialyse in das Sol gelangten.

Die Konstitution der Mizelle ist im hohen Maße eine Funktion des Alters des Soles. Alle Alterungsvorgänge (die durch Hitze beschleunigt werden) verlaufen in der Richtung, daß die Mizellen sich allmählich vergröbern; mit fortschreitender Hydrolyse läßt sich beginnende Kristallisation nachweisen. Solche Alterungserscheinungen wurden u. a. untersucht von Bancroft[154]), Lottermoser, Lesche[328]), Zocher[217]), Boehm[218]) und Heymann[294]); s. auch weiter unten.

Anhang

Die Versuchsdaten, auf die sich vorwiegend die mitgeteilten Vorstellungen über den Aufbau der Mizelle stützen, seien der Übersicht wegen an dieser Stelle mitgeteilt.

Elektrizitätsleitung von Eisenoxydsolen

Zur Kennzeichnung eines Sols ist das spez. elektrische Leitvermögen ($\varkappa$) ohne weiteres völlig ungeeignet, weil es in starkem Maße von Menge und Art der vorhandenen Elektrolyte abhängt. Man erkennt dies etwa aus den folgenden Zahlen von Kühnl, Pauli[219]), die die Änderungen von $\varkappa$ im Laufe der Dialyse zeigen:

Sol mit $1{,}43 \cdot 10^{-2}$ g-Atom Fe/l und $7 \cdot 10^{-4}$ g-Atom Cl/l.

Dauer der Dialyse (Tage) =	0	2	4	6	7	8
$\varkappa \cdot 10^6$ (25°) =	35000	7300	230	42	13	9,4

Sol mit $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ g-Atom Fe/l und $7{,}4 \cdot 10^{-4}$ g-Atom Cl/l.

Dauer der Dialyse (Tage) =	8	9	10	11	12	13
$\varkappa \cdot 10^6$ (25°) =	210	82	37	9,2	6	4,9

Von der Wiedergabe solcher Leitfähigkeitswerte (s. z. B. Engel, Pauli[260]), Pauli, Walter[203]), Gatterer[236])), kann daher abgesehen werden.

Den Fragen, ob und in welchem Maße die Kolloidteilchen (Mizellen) selbst an der Stromleitung teilnehmen, konnte man erst nähertreten, als Malfitano[54]) in der „Ultrafiltration" durch Kollodium einen Weg gefunden hatte, um Mizellen und intermizellare Flüssigkeit zu trennen. Malfitano selbst und Du-

Literatur S. B 819.

claux[68]) hielten zuerst die Mizellen für nichtleitend; etwas später aber änderte Duclaux[88]) seine Meinung und berechnete das Leitvermögen der Mizellen ($\varkappa_m$) als Differenz der Leitvermögen von Sol ($\varkappa_s$) und Intermizellarlösung ($\varkappa_i$)*).

Diese Auffassung hat sich durchgesetzt (s. z. B. Lottermoser[211]), Heymann[270])); sie führt zur Ermittelung des Mizellaraufbaus (vgl. S. B 799). Für eine Reihe von Solen mit wechselndem Verhältnis Cl : Fe_2O_3 enthält Tab. 1 die Zahlen, die die Verteilung des Gesamtleitvermögens auf die einzelnen Solbestandteile erkennen lassen.

Tab. 1. Spez. elektr. Leitvermögen (Ohm^{-1}) von dialysierten Cl-halt. Fe_2O_3-Solen bei 25° nach längerer Alterung (Wintgen, Biltz[202])). (Leitvermögen des Sols = $\varkappa_s$, der Intermizellarlösung = $\varkappa_i$, der Mizellen = $\varkappa_m$.)

Atome Cl / Atome Fe	Auf 100 g Lösung g Fe	g Cl	Dialysendauer	$10^7 \cdot \varkappa_s$	$10^7 \cdot \varkappa_i$	$10^7 \cdot \varkappa_m$ (ber.)	$\frac{\varkappa_m \cdot 10^3}{\text{Mole } Fe_2O_3/100\text{g Lsg.}}$
0,0605	1,601	0,0614	21 T.	4622	2487	2135	14,90
0,0994	2,059	0,1299	14 T.	5073	1348	3725	20,20
0,1132	2,412	0,1734	6 T.	6460	1740	4720	21,85
0,1171	2,671	0,1984	84 T.	6299	—	—	—
0,1236	2,869	0,2252	48 St.	7544	2117	5427	21,13
0,1238	3,316	0,2607	—	8509	3233	5276	17,77
0,1311	3,252	0,2707	12 St.	12400	6380	6020	20,67
0,1451	3,234	0,2979	12 St.	17250	10820	6430	22,20
0,1472	3,315	0,3096	—	15250	—	—	—

Eine ähnliche Tabelle für nichtgealterte Lösungen ist von Wintgen, Vöhl[254]) mitgeteilt worden.

Vielfach wurde angegeben, daß Sole auch ohne äußere Eingriffe beim Stehen Zunahme des Leitvermögens zeigen ([162, 203, 258, 202])); vgl. hierzu auch „Hydrolyse" S. B. 189.

Stabilität der Mizelle

Ladung (Elektrokinetisches oder ζ-Potential). Die nach den S. B 788ff. beschriebenen Verfahren hergestellten Sole haben positiv geladene Teilchen (Coehn[34]), Whitney, Ober, Blake[44, 62]), Picton, Linder[30]), Spring[41]), Hardy[42]), Biltz[57])); unter besonderen Bedingungen lassen sich auch negativ geladene Teilchen erhalten (s. S. B 795). Die Größe der elektrischen Aufladung (elektrokinetisches oder ζ-Potential) läßt sich nach der Helmholtzschen Formel aus der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit (u) der Solteilchen im elektrischen Feld (s. S. B 803) berechnen; sie ist in gewissem Umfang ein Maß für die Stabilität der Mizellen. Ceteris paribus darf die Beständigkeit eines Sols als um so höher gelten, je höher seine Aufladung ist (s. H. Freundlich, Kapillarchemie, IV. Aufl. II. Bd. S. 117ff.). Die elektrokinetischen Potentiale (ζ-Potentiale) liegen je nach der Herstellung zwischen 50 und 100 mV. Eine Übersicht einiger Beobachtungen enthält Tabelle 2.

---

*) Es ist mehrfach angegeben worden, daß die Intermizellarflüssigkeit Änderungen der Zusammensetzung zeigt je nach der Art der Filtration. Dies wird auch von McBain, McClatchie[378]) beobachtet, die mit steigender Filtriergeschwindigkeit starke Abnahme des Leitvermögens erhielten.

Literatur S. B 819.

Tab. 2. ζ-Potentiale einiger positiver Fe_2O_3-Sole.

ζ (Millivolt)	Art des Sols	Autor
101,9	Ferr. oxyd. dialys.	Whang[343])
102	$FeCl_2 + H_2O_2$; Heißhydrolyse	Lottermoser, Chang[376])
64	Heißhydrolyse von $FeCl_3$	Stark[307])
52	Carbonylsol	Freundlich, Zeh[228])
39	Carbonylsol	Freundlich, Wosnessensky[196])
50	Heißhydrolyse von $FeCl_3$	Hazel, Ayres[342])

Als Grenze der Beständigkeit eines Soles kann man allgemein etwa 30 mV ansehen (s. w. u. unter „Elektrolytkoagulation"). Bei der Verdünnung nimmt gemäß dem oben Gesagten die Aufladung ab. Die Art dieses Abfalles ist jedoch in sehr unregelmäßiger Weise von Herstellung und Vorbehandlung der Sole abhängig. Auch ein anfänglicher Anstieg der Ladung bei geringer Verdünnung kann auftreten[317]).

Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellen

Die oben gegebenen Werte für das ζ-Potential bei verschiedenen Solen wurden erhalten aus der Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der sich eine Grenzfläche Sol-Überschichtungsflüssigkeit (meist das Ultrafiltrat) bei Anlegen eines Feldes verschiebt. Als elektrophoretische Geschwindigkeit u gilt der Weg in cm/sec bei einer Feldstärke von 1 V/cm. Pauli, Matula[162]) gaben sehr hohe u-Werte an, die von Wintgen, Biltz[202]) auf Grund genauer Messungen bezweifelt wurden; diese fanden bei steigender Reinigung eines Cl'-haltigen Sols:

Cl : Fe	0.0994	0.1132	0.1354	
$u \times 10^5$ (aus Überführungsversuchen)	30.2	30.8	24.1	cm/sec für Volt/cm
$u \times 10^5$ (aus der Elektrophorese)	35.1	30.9	26.8	cm/sec für Volt/cm

Zu ähnlichen Werten gelangten andere Autoren ebenfalls. Kühnl, Pauli[219, 220]) fanden bei hochdialysierten Solen u-Werte von 43—45, Engel, Pauli[260]) 41,3, Rabinowitsch und Kargin[280]) 37,1, Freundlich und Zeh[228]) 37,4 (Carbonylsol).

Die Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit u bei steigenden Zusätzen verschiedener Elektrolyte läßt an einem Beispiel Fig. B 178 nach Hazel, Mc Queen[379]) erkennen. Man sieht, wie durch Phosphat und Ferrocyanid „Umladung" stattfindet; vgl. S. B 795 und S. B 808.

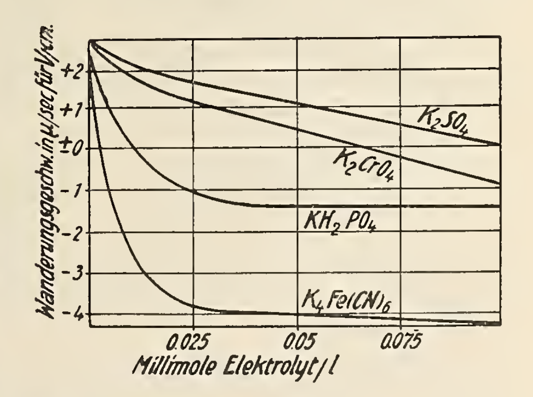


Fig. B 178. Abhängigkeit der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit eines Fe_2O_3-Sols von Elektrolytzusätzen (Hazel, Mc Queen[379]).

Eine Tabelle, die den Zusammenhang zwischen u und dem Flockungswert bei fortschreitender Hydrolyse zeigt, ist nach Desai, Borkar[381]) auf S. B 808 mitgeteilt; die Autoren haben außerdem die Änderung von u durch Verdünnung und Elektrolytzusätze bei verschiedener Hydrolysendauer untersucht.

Zur Kritik der Meßmethode siehe Pauli und Engel[260]). Da wegen der Richtigkeit der Konstanten der Helmholtzschen Gleichung noch Zweifel bestehen, hat man sich neuerdings daran gewöhnt, auf die Berechnung der ζ-Werte aus den u-Werten zu verzichten und als charakteristische Werte die u-Werte anzugeben.

Hydratation, der zweite die Beständigkeit der Sole beeinflussende Faktor, ist weniger leicht quantitativ faßbar; die oben angegebene Formel der Mizelle enthält daher auch keine genauen Angaben über deren Wassergehalt.

Literatur S. B 819.

Das aus Ferrichloridlösung in der Kälte gefällte Hydroxyd (S. B 239) ist voluminös, sehr wasserhaltig und leicht peptisierbar; es geht bei Erhitzen in wasserarme, schwierig peptisierbare Oxydhydrate über[9, 16]. In ähnlicher Weise gehen die durch Hydrolyse von $FeCl_3$ gewonnenen braunroten Lösungen bei längerer Erhitzung in rotgelbe trübe Sole über[4, 115, 176], wobei die Teilchen schließlich kristalline Struktur annehmen[314, 315]; in sehr alten Solen bildet sich ein gelber Niederschlag von Goethit (s. S. B 801), während sich gleichzeitig im Sol basische Chloride nachweisen lassen[217, 218]. Ganz analog erhält man bei einigen Solen (z. B. dem Grahamsol) ein voluminöses, leicht peptisierbares Koagulat, während bei anderen (z. B. dem Carbonylsol) das Koagulat sandig und kaum peptisierbar ist. Man kann wohl mit Recht aus diesen starken Unterschieden im Wassergehalt auf stärker hydrophilen Charakter des erstgenannten und typisch hydrophoben Charakter der letzten Sole schließen. Damit stimmen die großen Unterschiede in der Empfindlichkeit der Sole gegen Elektrolyte überein (vgl. Abschnitt „Flockung durch Elektrolyte" S. B 807).

Der Einfluß der Hydratation auf die Zähigkeit von Kolloiden ist aus Untersuchungen an hydrophilen Kolloiden bekannt. Man hat auch an Eisenoxydsolen ähnliche Zusammenhänge beobachtet. Unter gewissen Bedingungen gehen konzentrierte Eisenoxydsole in Gallerten über, die Zähigkeit der Sole erreicht also sprunghaft sehr hohe Werte. Die Zähigkeit auch verdünnter Sole nimmt mit dem Alter ab, ebenso sinkt sie, wenn die Sole erhitzt werden. Nach Ayres, Sorum[306, 314, 315] zeigen durch Heißhydrolyse gereinigte Sole nach längerer Erhitzung eine um so geringere Zähigkeit, je höher die Temperatur der Vorerhitzung war. Symbat damit sinkt ihre Stabilität (gemessen an den KoWW), wie Fig. B 179 zeigt.

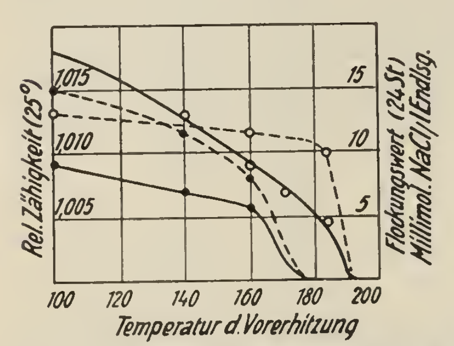


Fig. B 179. Abhängigkeit von Zähigkeit und KoW. eines Eisenoxydsols von einer Vorerhitzung.
○—○—●—● Relative Zähigkeit
○ –○ – ● – ● Flockungswert
○ 4,0g Fe_2O_3 l; ● 1,0g Fe_2O_3 l

Auch ein Zusatz von Alkohol oder Aceton senkt die Zähigkeit und symbat damit die Stabilität der Sole. Man kann auch aus diesen Tatsachen auf den engen Zusammenhang zwischen Hydratation und Stabilität der Eisenoxydsole schließen. Einige Tatsachen, die gleichfalls diesen Zusammenhang erkennen lassen, seien noch angeführt:

Ein relativ hydrophiles Grahamsol zeigte nach Duclaux[101] bei Ultrafiltration erst Flockung, als eine Konzentration von 60% erreicht war; ausgesprochen hydrophobe Sole dagegen lassen sich nur in sehr geringen Konzentrationen erhalten. — Ein hoch dialysiertes Grahamsol von 2,2% wird durch geringe Elektrolytmengen thixotrop[319] (S. B 813) und konzentriertere Sole werden bei längerer Dialyse zäher und gelatinieren schließlich. — Gore, Dhar[298] fanden zunehmende Zähigkeit von Hydrolysesolen mit steigender Reinheit bis zur Gallertbildung. — Die Alterung der Sole, die durch Hitze beschleunigt wird und schließlich zu kristallinen Fe_2O_3-Teilchen führt[361, 306], ist mit Abnahme der Stabilität verbunden.

Über Versuche, die Farbänderung der Sole bei fortschreitender Hydrolyse und die abnehmende Stabilität bei Alterung aus Änderungen der Teilchengröße zu erklären, s. Nichols, Kraemer, Bailey[361].

Literatur S. B 819.

Flockung

Flockung durch physikalische Hilfsmittel

Mechanische (Grenzflächen-)Flockung

Die im Abschnitt über die allgemeinen Beständigkeitsbedingungen der Eisenhydroxydsole erwähnten Beobachtungen von Müller[87]), Reinders[135]), Janek[210]) über Flockung durch Schütteln mit wasserunlöslichen organischen Flüssigkeiten ist auf die Wirkung der dabei entstehenden Grenzflächen zurückzuführen. Diese Grenzflächenwirkung wurde zuerst von Ramsden[50]) beobachtet, der auch die grundsätzliche Gleichheit der Vorgänge an den Grenzen flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig erkannte. Er fand bereits eine Koagulation beim Durchtritt von Gasblasen durch das Sol. Die gleiche Erscheinung untersuchte später Stark[307]) eingehender und wies nach, daß sie dem Wesen nach der mechanischen Koagulation gleicht, die beim Rühren oder Schütteln empfindlicher Sole (besonders des Goethitsols und des Cl-freien Sols von Sorum) auftritt. Die mechanische Koagulation wurde von Freundlich und Basu[222]) an Goethitsol qualitativ, später von Freundlich und Kroch[238]) quantitativ untersucht. Nach diesen und neueren Untersuchungen [259, 289, 331]) ist anzunehmen, daß das Rühren eine dauernde Erneuerung der Grenzfläche Sol-Luft zur Folge hat und daß in dieser Grenzfläche die Solteilchen zu gröberen Sekundärteilchen aggregieren, wodurch Koagulation eintritt. Die Flockung schreitet bei konstanter Rührgeschwindigkeit proportional der Rührdauer fort, hört jedoch schließlich auf, weil nach den genannten Autoren der nichtkoagulierte Anteil aus sehr kleinen Teilchen besteht, bei denen in der Grenzfläche die Aggregation ausbleibt. Die Geschwindigkeit der Koagulation ist von der Solkonzentration unabhängig. Eine Flockung unterbleibt völlig, wenn ohne Erneuerung der Soloberfläche gerührt wird[331]). Die Geschwindigkeit der Aggregation wächst proportional dem Quadrat der Rührgeschwindigkeit. Zusatz von Elektrolyt in sehr geringer Menge ist ohne Einfluß, in größerer Menge wirkt er zunächst verzögernd auf die Flockung, in noch höheren Konzentrationen wird die Koagulationsgeschwindigkeit stark erhöht. Im Gebiet der Flockungshemmung ist auch der nichtkoagulierbare Anteil erheblich gesteigert. Hemmend wirkt auch ein Zusatz von Propylalkohol in größerer Menge (in geringerer Menge wird die Flockung begünstigt); i-Amylalkohol beschleunigt die Geschwindigkeit der mechanischen Koagulation[259, 289]). Stark[307]) findet bei der Koagulation durch Gasblasen eine Beschleunigung durch kleine Alkoholkonzentrationen, eine Hemmung bei größeren (vgl. „Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Stabilität der Sole“ S. B 815). Mechanisch koagulierbar sind auch die durch Heißhydrolyse von $FeCl_3$[262]), wie die durch Elektrodekantierung gewonnenen Sole[373]), ferner auch die durch Elektrolytzusatz hinreichend sensibilisierten Sole[386]). Bei Solen im Bereich langsamer Koagulation wirkt Rühren beschleunigend auf die Flockung; auch eine gelegentliche Hemmung infolge mechanischer Zerteilung der Sekundärteilchen wurde beobachtet[222]) (vgl. S. B 810 unten). Die Sekundärteilchen sind meist anisotrop (Schlierenbildung).

Als Grenzflächenwirkung kann auch die von Fichter und Sahlbom[106, 108]) beobachtete Flockung positiver Fe_2O_3-Sole beim Aufsteigen in Filtrierpapier angesehen werden. Bei sehr stabilen Solen erfolgt diese Fällung, die auch beim Schütteln mit Papierbrei auftritt, nur teilweise. Es handelt sich, abgesehen von einer Flockung durch die Elektrolyte des Papiers, wesentlich um eine Entladung der positiven Mizellen durch das negativ geladene Papier. Das Gleiche tritt ein[121]), wenn man das Sol in enge Glaskapillaren (Ø $<$ 0,35 mm) oder zwischen

Literatur S. B 819.

Glasplatten, deren gegenseitiger Abstand etwa 0,03 mm beträgt, bringt. Diese Koagulation in Kapillaren ist von der Konzentration des Sols abhängig: Thomas und Garard[168]) fanden keine Flockung, wenn sie sehr verdünnte Eisenhydroxydsole in Filtrierpapier aufsteigen ließen. Negative Eisenhydroxydsole werden unter den genannten Bedingungen überhaupt nicht geflockt.

Flockung durch Erhitzen oder Abkühlen

Hochgereinigte Sole koagulieren beim Kochen[373, 196]). Beim Goethitsol führen Freundlich und Wosnessensky[196]) die Koagulation auf die Entfernung des aktiven Elektrolyten Kohlensäure zurück. Das Sol wird beim Durchleiten von CO_2 wieder peptisiert. Beständigere Sole, z. B. das Grahamsol, sind kochbeständig[99, 56]). Auch die negativen, aus $FeCl_3$ und NaOH in Gegenwart hydroxylhaltiger Stoffe hergestellten Sole flocken nach längerer Dialyse in der Hitze aus[104]).

Die Koagulation durch Gefrieren ist ebenfalls vom Reinheitsgrad der Sole abhängig. Schon Ljubawin[26]) (vgl. auch[197])) fand, daß Sole verschiedener Herkunft beim Gefrieren in verschiedenem Grade koaguliert werden. Negative Sole gefrieren, wenn sie nicht sehr rein sind, umkehrbar[110, 91]). Sie flocken zunehmend mit steigender Reinheit. Genauer wurde dieser Zusammenhang von Lottermoser[90]) untersucht. Er fand nach dem Auftauen der gefrorenen Sole einen Anstieg der Leitfähigkeit, der bei sehr reinen Solen relativ größer ist. Hochgereinigte Sole flocken vollständig, die Koagulate zeigen nach dem Auftauen starke Schlierenbildung, sie sind anisotrop[374]), ähnlich wie die mechanisch koagulierten Sole (siehe S. B 805)). Den Einfluß wiederholten Gefrierens auf Leitfähigkeit und Teilchengröße von Eisenhydroyxdsolen untersuchte Djatschkowsky[350]). Es scheint beim Gefrieren eine Teilchenvergrößerung und gleichzeitige Dehydratation einzutreten (vgl. Pickering[165])). Alkohol verhindert schon in einer Konzentration von 1% die Gefrierkoagulation.

Flockung durch Strahlung

Eisenhydroxydsole sind nicht merklich lichtempfindlich. Bei starker Belichtung scheint eine schwache Sensibilisierung aufzutreten; Young u. Pingree[136]) beobachteten dann eine geringe aber deutliche Abnahme der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit. Roy u. Dhar[308]) fanden merkliche Sensibilisierung unter gleichzeitigem Anstieg der Leitfähigkeit und Lichtabsorption nach Belichtung. Die Lichtwirkung dürfte hier auf einer Beeinflussung des Hydrolysengleichgewichtes im Sol im Sinne zunehmender Hydrolyse beruhen (vgl. S. B 140, 187, 789). In Gegenwart fluoreszierender Farbstoffe wird nach Boutaric, Bouchard[332, 333]) im Licht der Flockungswert der Fe_2O_3-Sole herabgesetzt; bei Elektrolyten, die die Fluoreszenz unterdrücken, bleibt die Sensibilisierung aus; sie wird auch stark vermindert durch Stoffe, deren Absorptionsbanden den Fluoreszenzbanden der Farbstoffe benachbart sind. So wird nach Boutaric, Bouchard[333]) die Photosensibilisierung durch Rhodamin B durch $KMnO_4$ unterdrückt.

Stärker ist die Wirkung von Radiumstrahlung, von der besonders die β-Strahlung die Stabilität der Sole herabsetzt. Diese Sensibilisierung beobachteten zuerst Henri u. Mayer[59]), die sie auf eine Entladung der Solmizellen zurückführten. Bei intensiver Bestrahlung kann Koagulation eintreten[59]), während bei schwächer aktiven Präparaten nur die Elektrolytempfindlichkeit erhöht wird[109]) F). Jorissen u. Woudstra[127]) konnten ein Sol durch $1^1/_2$jährige Be-

Literatur S. B 819.

strahlung vollständig koagulieren; Fernau, Pauli[163]) beobachteten bei einem Sol mit 3,34% $Fe(OH)_3$ nach 20 Tagen völlige Erstarrung. Sensibilisierung in Elektrolytgegenwart fand auch Pauli[150]) bei Bestrahlung eines Na-Acetat haltigen Soles[150]). Er nimmt ebenfalls eine Entladung des Sols durch Elektronen an[163]).

Flockung durch elektrischen Strom

Einige Angaben (z. B. [57, 67])) über Flockung beim Stromdurchgang durch Sole lassen sich auf Elektrolytwirkungen zurückführen.

Flockung durch chemische Hilfsmittel (Zusätze)

Flockung durch Elektrolyte

Verhalten einzelner Elektrolyte

Flockungswerte: Schon die ersten Untersucher von Eisenoxydsolen beobachteten, daß diese bei Zusatz von Salzen in geeigneten Konzentrationen ausgeflockt werden. Sie verwendeten diese Erscheinung bereits zur Kennzeichnung der Sole und ihrer Stabilität[6, 7, 10, 11, 21, 22, 28]). Die ersten quantitativen Untersuchungen über die zur Koagulation in einer bestimmten Zeitspanne erforderlichen Elektrolytkonzentrationen und über den Zusammenhang dieser Koagulationswerte mit der Wertigkeit und Natur der Ionen führten Hardy[39]) und Linder und Picton[67]) durch. Eine allgemeine Definition des Koagulations-(Flockungs-)Wertes (Ko.W. oder γ genannt) besteht nicht. Vielfach wird als Ko.W. die in der Endlösung vorhandene Elektrolytkonzentration bezeichnet, die ausreicht, innerhalb 2 Stunden vollständige Flockung hervorzurufen. Diese Festsetzung ist auch hier benutzt; abweichende Angaben in der Literatur sind zu beachten.

Hardy fand, daß bei positiven Eisenoxydsolen die Ko.W. vorwiegend von der Art der Anionen abhängen, wenig oder nicht von den Kationen, und daß die flockende Wirkung der Anionen mit zunehmender Wertigkeit sehr stark ansteigt; dies ist eine allgemein als Schulze-Hardysche Regel bekannte Gesetzmäßigkeit. Salze mit stark kapillaraktiven Anionen sowie F' und OH'-Ionen flocken besonders stark, Cl' und NO_3' wirken schwach; Säuren haben eine nur geringe Koagulationsfähigkeit. Viele spätere Untersuchungen bestätigten diese Regelmäßigkeiten. Tab. 3 und 4 enthalten einige typische Meßreihen an Solen verschie-

Tabelle 3

Flockungswerte verschiedener Sole

Sol A nach Péan de St.-Gilles mit 1,54 g Fe_2O_3/l (Weiser, Middleton[181])).
Sol B nach Graham, dialysiert, mit 0,823 g Fe_2O_3/l (Freundlich[51])).
Flockung nach 2 Stunden

Flock. Elektrolyt	Milliäq./l Endlösung		Flock. Elektrolyt	Milliäq./l Endlösung	
	γ Sol A	γ Sol B		γ Sol A	γ Sol B
KJ	153,6	16,2	K_2CrO_4	0,65	—
KBr	137,5	12,5	$K_2C_2O_4$	0,475	—
KNO_3	131,2	11,9	K_2SO_4	0,437	0,204
$KClO_3$	115,1	15,3	$K_2Cr_2O_7$	0,375	0,194
KCl	103,1	9,0	$K_3Fe(CN)_6$	0,287	—
$KBrO_3$	31,3	—	$K_4Fe(CN)_6$	0,275	—
KJO_3	0,9	—	HCl	—	> 400
Ba(OH)/2	0,42	—	HNO_3	—	> 400

Literatur S. B 819.

Tabelle 4

Vergleich eines Carbonylsols (C) mit einem Hydrolysesol (D) (Freundlich, Wosnessensky[196])

Beide Sole enthielten 0,46 g Fe_2O_3/l; Flockungsdauer 2 Std.

Elektrolyt	Milliäq./l Endlösung		Elektrolyt	Milliäq./l Endlösung	
	γ Sol C	γ Sol D		γ Sol C	γ Sol D
KCl	5,4	240	$La(NO_3)_3$	45	—
$MgCl_2$	5,6	250	KJ	8,4	370
$BaCl_2$	6,4	280	KCNS	2,7	63
$AlCl_3$	> 200	500	Na-Salicylat	0,26	1,85
$FeCl_3$	> 200	> 400	K_2SO_4	0,082	0,41

dener Herkunft. Sie zeigen, daß die Ko.W. verschiedener Sole ganz außerordentlich verschieden sind. Besonders niedrig sind sie bei den hochgereinigten Solen, wie dem Carbonylsol (oder dem Cl'-freien Sol von Sorum). Am beständigsten sind die Grahamsole, die nicht zu lange dialysiert sind. Die Beständigkeit sinkt mit steigender Reinheit der Sole. Dies zeigt eine Messungsreihe von Desai, Borkar[381]) mit KCl als flockendem Elektrolyt, in der auch die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit u angegeben ist.

Dialysedauer (Tage):	3	6	9	12	15	18	21
$u \cdot 10^5$ (cm/sec):	27.2	43.8	55.6	71.8	68.7	63.8	51.2
Ko.W. für sofortige Fällung:	550	375	250	100	25	15	11

Aus dem beträchtlichen Unterschied in der Beständigkeit der wenig hydratisierten Sole gegenüber den stark hydrophilen kann man wiederum auf den Einfluß der Hydratation als stabilisierenden Faktor schließen (vgl. S. B 803).

Umladung. Bei „Darstellung negativer Sole" (S. B 795) wurde bereits angegeben, daß ein Zusatz gewisser Elektrolyte (OH', HPO_4'', $Fe(CN)_6''''$) in größeren Mengen als zur Flockung erforderlich sind, klare negative Sole ergibt, die dann bei noch höheren Elektrolytmengen wieder geflockt werden. Derartige „unregelmäßige Reihen" fanden Boutaric und Perreau[255]) mit Na_2HPO_4; sie konnten das so umgeladene Sol mit einem stark wirksamen Kation ($Al^{\cdots}$) wiederum positiv umladen, und diese abwechselnde Umladung mehrfach wiederholen. Eine Umladung mit Citrat beobachteten Dumanski und Tjagelowa[325]); Mayanagi[237]) verwendete zur Erzeugung eines negativen Sols $Fe(CN)_6''''$. Weitere Untersuchungen über die Wirkung von PO_4''' und OH' liegen vor von Powis[152, 149]), Boutaric und Dupin[264]), Rabinerson[263]), Hazel, McQueen[379]); Lottermoser und May[351]) erhielten auch Umladung mit WO_4'', MoO_4'', AsO_4''', V_3O_9''', P_2O_7''''.

Kationenwirkung. Aus Tab. 4 sieht man, daß höherwertige Kationen ($Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$, $La^{\cdots}$) stabilisierend wirken, was durch Erhöhung der Mizellenladung zustande kommt. Besonders auffällig war diese Erscheinung bei 4-wertigen Kobaltamminen (Freundlich[228])). Weitere Fälle sind von Ghosh, Dhar[230]), Krestinskaja, Moltschanowa[320]), Rabinerson[263]) beschrieben. $H^{\cdot}$-Ion, also Säuren, wirken in einigen Fällen sehr beständigkeitserhöhend (Tab. 4); H_2SO_4 zeigt nichts derartiges (Freundlich[51])).

Solkonzentration: Nach der Adsorptionstheorie der Flockung (S. B 800) sollte sich mit steigender Verdünnung eines Sols das ζ-Potential vermindern und dadurch Stabilität und Ko.W. sinken, wobei zu beachten ist, daß sich dann die Ko.WW. auf verschiedene Mengen des kolloiddispersen Stoffes beziehen. Ver-

suche, die diese Vorstellung bestätigen, liegen vor von Freundlich[51]), Boutaric und Mitarbeitern[264, 265]), Kruyt, van der Spek[173]), Lottermoser, May[351]), Lottermoser, Chang[376]). Die Tab. 5 enthält einen Vergleich relativer Flockungs- und Konzentrationswerte; es wurde die Konz. des Ausgangssols = 100%, die zu dessen Flockung erforderliche Elektrolytkonz. = 1000 gesetzt.

Tabelle 5

Konzentrationsabhängigkeit von Flockungswerten

Relative Sol-Konzentration in %	Relative Flockungswerte: Sol (100%) = 1,7 g Fe_2O_3/l (Weiser, Nicholas[187]))			Sol (100%) = 1,44 g Fe_2O_3/l (Boutaric, Perreau[265]))			
	$KBrO_3$	K_2SO_4	$K_4Fe(CN)_6$	KCl	KNO_3	K_2SO_4	K_2CO_3
100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
50	855	603	526	953	847	589	548
25	697	368	281	833	737	406	278
12,5	623	235	140	495	446	342	130

Diese Zahlen widersprechen der Burton-Bishop-Regel, wonach die Ko.WW. mit Verdünnung bei einwertigen Flockungsionen steigen, bei 2wertigen konstant bleiben, bei 3wertigen fallen sollten. Ein solches Verhalten konnten Judd, Sorum[322]) an hochgereinigten, chloridfreien Solen beobachten, während dasselbe Sol nach Zusatz von etwas $FeCl_3$ der Burton-Bishop-Regel nicht mehr folgte. Zur Deutung des Verdünnungseinflusses s. Kruyt, van der Spek[173]) sowie die Kritik bei Weiser[G, S. 57]).

Die Ko.WW. sinken im allgemeinen mit steigender Temperatur entsprechend der mit Temperaturzunahme abnehmenden Beständigkeit der Sole. (S. S. B 806 „Flockung durch Erhitzen oder Abkühlen".) Dhar und Prakash[324]) untersuchten vergleichend die Flockung eines Grahamsoles bei 60° und 30°.

Verhalten von Elektrolytgemischen

Salze, die nicht zur Bildung schwerlöslicher oder undissoziierter Verbindungen mit den aufladenden Ionen der Sole neigen, sind in ihrer Wirkung additiv, d. h. ein Elektrolyt läßt sich zu einem beliebigen Betrage durch einen äquivalenten Betrag des anderen Elektrolyten ersetzen, ohne daß der Ko.W. sich verändert (Ghosh, Dhar[230]), Rabinerson[263]), Freundlich, Wosnessensky[196]), Freundlich, Tamchyna[323]), Krestinskaja, Moltschanowa[320, 365])).

Hat einer der Elektrolyte ein stabilisierend wirkendes Kation (s. o.), so ist die Summe der zur Flockung erforderlichen Anteile der beiden verwendeten Salze größer als der Ko.W. der einen Komponente allein[230, 320, 263, 196, 323]). Hierher gehört die Abhängigkeit der Ko.W. eines Elektrolyten von der Azidität von Solen. Rona, Lipmann[207]) bestimmten die Ko.WW. eines Soles, dessen Azidität durch Zusatz von Acetatpuffer verändert wurde. Genauer wurde das gleiche System später von Freundlich und Lindau[286]) untersucht. Sie setzten einem Grahamsol einen Acetatpuffer zu, dessen p_H sich bei gleichbleibender Gesamtmolarität von $p_H = 2,7$ bis 5 änderte. (Bei $p_H = 5$ koagulierte das Sol durch den Pufferzusatz allein.) Bei den übrigen Aziditäten wurde der Ko.W. der Gemische mit NaCl bestimmt. Das Ergebnis zeigt Fig. B 180. Der Ko.W. steigt

Literatur S. B 819.

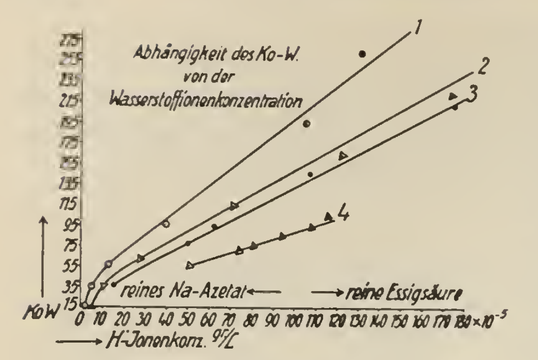


Fig. B 180. p_H-Abhängigkeit der Ko.W. eines Grahamsols[286]).

also mit zunehmender Azidität stark und angenähert proportional der H˙-Ionenkonz. an. Hazel und Sorum[344]) versetzten ihre Cl-freien Sole mit steigenden Mengen HCl und fanden ebenfalls eine Zunahme der Ko.WW. verschiedener Elektrolyte mit steigender Azidität; nur SO_4'' als flockender Elektrolyt verhält sich umgekehrt.

Sensibilisierung. Es gibt auch Elektrolytgemische, bei denen der Ko.W. kleiner ist, als der jeder Komponente allein. So wird nach Krestinskaja[320, 365]) der Ko.W. eines Elektrolyten abnorm herabgesetzt, wenn zugleich ein zweiter Elektrolyt vorhanden ist, der durch Bildung schwach dissoziierter oder schwerlöslicher Komplexe mit den aufladenden Ionen des Sols ein besonders starkes Flockungsvermögen besitzt. Kleine Konzentrationen von NaOH oder $MgSO_4$ setzen die Ko.WW. einwertiger Elektrolyte um mehr als äquivalente Beträge herab.

Gewöhnungserscheinungen. Bei Koagulation eines Eisenoxydsoles mit $MgSO_4$ liegt der Ko.W. höher, wenn der Elektrolyt langsam (in Tagen) zugesetzt wird, als wenn man ihn einmalig im Ganzen zusetzt[51]). Eine ähnliche positive Gewöhnung fanden Ghosh und Dhar[230]) bei $BaCl_2$, $AlCl_3$ und $FeCl_3$, Weiser[186]) bei Oxalat. Krestinskaja und Moltschanowa[320]) konnten eine Gewöhnung bei $MgSO_4$ und Oxalat nicht finden. Eine positive Gewöhnung gegenüber HCl und Salzen mit 3 wertigen Kationen führen sie auf die antagonistische Wirkung der bei der Hydrolyse dieser Salze entstehenden H˙-Ionen zurück. Eine negative Gewöhnung konnte bisher mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden[320]). Dumanski[366]) hat die Flockung von Solen untersucht, denen bei der Herstellung Elektrolyte beigefügt waren.

Reaktionsgeschwindigkeit

Die in der Literatur gegebenen Ko.WW. liegen alle im Bereich der langsamen Koagulation. Deren Geschwindigkeit hängt von der Elektrolytkonzentration ab. Sie steigt mit der Menge des flockenden Elektrolyten stark an, so daß man höhere Ko.WW. findet, wenn man die zur Koagulation erforderliche Zeit kürzer wählt. Die Zeitabhängigkeit der Trübung eines koagulierenden Soles wurde von Boutaric[117, 345]) sowie Jablczynski[347]) spektrophotometrisch verfolgt. Bei einer konstanten zugesetzten Elektrolytkonzentration steigt der Trübungsgrad mit der Zeit gradlinig an. Boutaric[117, 345]) findet dagegen eine starke Zunahme der gemessenen Absorption mit der Zeit bis zu einem konstanten Endwert. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt 2,19[347]). Belichtung ändert die Geschwindigkeit nicht[117]).

Im Gebiet der zunehmenden Trübung wird die Koagulationsgeschwindigkeit durch Rühren beschleunigt, was als eine mechanische Teilchenaggregierung gedeutet wird[301]). Haben sich bei fortgeschrittener Koagulation gröbere Sekundärteilchen gebildet, so wirkt Rühren zuweilen desaggregierend, die Trübung nimmt wieder ab[222]). (S. den Abschnitt über mechanische Koagulation S. B 805).

Weitere Messungen über Koagulationsgeschwindigkeit in Gegenwart von verschiedenen Zusätzen s. bei Jablczynski und Mitarb.[348]) und Lisiecki[368]).

Literatur S. B 819.

Der Einfluß von Stärke auf die Flockungsgeschwindigkeit eines Goethitsols ist von Freundlich, Greensfelder[290]) untersucht worden; mit steigendem Stärkezusatz steigt die hemmende Wirkung auf die Koagulationsgeschwindigkeit zuerst langsam, dann schnell, später wiederum langsam.

Physikalische Begleiterscheinungen der Flockung

Wärmetönung. Die bei der Flockung der Sole mit Elektrolyten auftretenden Wärmeeffekte versuchte zuerst Berthelot[13]) zu messen. Er, wie auch Linder, Picton[30]) konnten das Auftreten einer Koagulationswärme nicht mit Sicherheit nachweisen. Weitere Messungen an einem Liquor Ferri dialys. mit K-Oxalat und Al-Sulfat als Koagulatoren stellte Doerinckel[111]) an. Er fand eine positive, von den verwendeten Elektrolyten abhängige Wärmetönung, die mit zunehmender Solkonzentration anstieg. Kruyt und van der Spek[173]) führen das Auftreten einer meßbaren Koagulationswärme auf Ionenreaktionen zwischen den aufladenden und den zugesetzten Ionen sowie die Änderung der Oberflächenenergie der Teilchen bei der Flockung zurück. Nach Browne, Mathews[184]) sinkt, übereinstimmend damit, die Flockungswärme mit zunehmender Reinigung des Sols, für einige Elektrolyte in Grenzfällen bis auf Null. Die Flockungswärme eines wenig gereinigten Sols bei Na_2SO_4-Zusatz ist negativ, geht mit fortschreitender Reinigung des Sols durch Null zu positiven Werten, um bei ganz reinen Solen wieder auf Null zu sinken[195]).

Raumänderung. Erwähnt sei die Beobachtung von Linder und Picton[31, 67]) daß bei der Koagulation eine geringe, aber deutliche Kontraktion des Soles auftritt.

Leitvermögen. Sorum untersuchte die Änderung des elektrischen Widerstandes von Solen während der langsamen Koagulation durch Elektrolyte. Die Zeit-Widerstandskurve zeigt im Koagulationsgebiet einen deutlichen Haltepunkt[300]).

Periodische Fällungen bei der langsamen Koagulation mit KCl fanden Dhar und Mittra[367]).

Stabilität der Fe_2O_3-Sole und elektrokinetisches Potential

Es wurde S. B 803 bereits darauf hingewiesen, daß das Beständigkeitsgebiet der positiven Sole oberhalb + 30 mV, das der negativen Sole unterhalb — 30 mV liegt[152]). Durch Messung der Endosmose von Eisenhydroxydsolen fand Ghosh[295]) für eine Reihe von Elektrolyten die Stabilitätsgrenze bei 30—34 mV. Die gleichen Grenzen fanden Hazel und Ayres[342]) an Cl-freien Solen. Zwischen dem log der Konzentration c des zugesetzten Elektrolyten und dem log ζ fanden sie eine lineare Beziehung. Eine gleiche Funktion gilt auch für negative Eisenhydroxydsole[340]). Andererseits fanden Mukherjee und Mitarbeiter[346]) bei Solen verschiedener Herstellung keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen dem ζ-Potential und der zur Koagulation erforderlichen Elektrolytmenge. Diese Unterschiede dürften darauf zurückzuführen sein, daß außer den Gegenionen auch in der Oberfläche der Mizellen befindliches nichtdissoziiertes Chlor (etwa FeOCl) durch andere Anionen ersetzt wird.

Einen Einfluß der Kationen auf das ζ-Potential positiver Sole fand Whang[343]). Bei äquivalenten Zusätzen der Chloride von Alkalien und Erdalkalien wird die elektrophoretische Geschwindigkeit der Mizellen eines positiven Sols um so weniger herabgesetzt, je größer die Beweglichkeit der Kationen ist. Bei gleichem Kation und verschiedenen einwertigen Anionen (Cl', NO_3', ClO_3')

Literatur S. B 819.

wird die Beweglichkeit bei äquivalenten Zusätzen symbat der Beweglichkeit der Anionen erniedrigt. Es besteht also ein deutlicher Ionenantagonismus. Bei Zusatz sehr geringer Alkalimengen wird eine Erhöhung des ζ-Potentials beobachtet. Dieses anfängliche Maximum erreicht um so höhere Werte, je größer die Beweglichkeit des jeweils verwendeten Kations ist. Die Abhängigkeit des Potentials von der Verdünnung des Sols wurde in jüngster Zeit von Lottermoser und Chang eingehend untersucht[376]; sie fanden Abnahme von ζ mit Verdünnung bei Zusatz von Wasser, Konstanz bei Zusatz von Intermizellarflüssigkeit.

Mechanismus der Elektrolytwirkung auf Fe_2O_3-Sole

Aus den allgemeinen Vorstellungen über Struktur der Mizelle und Beständigkeitsbedingungen hat man versucht, die Elektrolytwirkungen auf Eisenoxydsole zu deuten. Freundlich[85, 86] betrachtet die Flockung als eine Entladung der Mizelle infolge einer Adsorption der Elektrolyte. Danach wäre entscheidend für die Elektrolytwirkung die Adsorbierbarkeit der Ionen; Flockung tritt ein, wenn die Ladung bis zu einem Grenzwert herabgesetzt ist. Die Unterschiede in der Wirkung von Ionen gleicher Wertigkeit beruhen demnach auf Unterschieden ihrer Adsorbierbarkeit[228], nur wenn diese angenähert gleich ist, trifft die Schulze-Hardysche Regel zu, nach der Ionen gleicher Wertigkeit das gleiche Flockungsvermögen besitzen (Boutaric, Bouchard[362]). Diese Vorstellung erklärt befriedigend die Beobachtung, daß die Ko.WW. bei Salzen einwertiger organischer Säuren der homologen Reihe gemäß der Traubeschen Regel abnehmen[243, 261].

Tabelle 6

Traubesche Regel bei Flockung von Fe_2O_3-Solen (Freundlich, Slottman[261])

Flockender Elektrolyt	Ko.W. (γ)	Traubescher Koeff. γ_n/γ_{n+1}
Na-Benzolsulfonat	0,65	
Na-Toluolsulfonat	0,21	3,1
Na-Äthylbenzolsulfonat	0,04—0,06	3,5—5,2

Freundlich[228] konnte ferner einen vollständigen Parallelismus zwischen der Adsorbierbarkeit einer Reihe von Anionen und ihrer Flockungswirkung nachweisen. So gehen diejenigen Konzentrationen zugesetzter komplexer Cyanide (des Au, Cu, Pt, Fe), die den u-Wert eines Soles um den gleichen Betrag erniedrigen, den Flockungswerten dieser Salze merklich symbat. Schryver und Speer[174] konnten keine Symbasie zwischen der Koagulationswirkung kapillaraktiver Ionen und ihrer Kapillaraktivität finden. — Das Verhältnis der flockenden Wirkung zweier Elektrolyte hängt stark von der Reinheit des Soles ab, so sinkt entgegen der Adsorptionstheorie der Quotient der Ko.WW. $Cl' : SO_4''$ mit zunehmender Reinigung des Soles außerordentlich stark ab[299].

Eine im ganzen befriedigendere Erklärung der verschiedenen Befunde ergibt sich aus der Vorstellung, daß die Mizelle als Kolloidelektrolyt in Ionenwechselwirkung mit dem flockenden Elektrolyten tritt, wobei das Gegenion der Mizelle beim positiven Sol gegen das flockende Anion eingetauscht wird.

Schon Béchamp[6] und nach ihm Duclaux[68] hatten gefunden, daß bei der Fällung eines Cl'-haltigen Soles mit K_2SO_4 SO_4''-Ionen im Niederschlag auftreten, während eine diesen äquivalente Menge Cl' in die Lösung übergeht; es findet also ein Ionenaustausch statt, der bis zur völligen Ersetzung des Cl' durch SO_4'' ver-

Literatur S. B 819.

laufen kann. Entsprechend sinkt die zur Flockung erforderliche Konzentration SO_4'' mit zunehmender Reinigung des Sols proportional der in den Mizellen jeweils noch vorhandenen Menge Cl'. Man schloß daraus, daß die Flockung durch Bildung eines neuen Oberflächenkomplexes bedingt sei und etwa der Bildung eines schwerlöslichen Salzes entspreche. Auch die Untersuchungen Malfitanos[105]) führten zu einem ähnlichen Ergebnis. Pauli konnte in einer Reihe von Untersuchungen[162, 203, 212, 219, 220, 260]) an definierten Solen die älteren Befunde vollständig bestätigen. Er nimmt an, daß die auffallend geringe flockende Wirkung einiger Elektrolyte wie Cl', NO_3', oder Br' darauf beruht, daß diese Ionen leicht lösliche und stark dissoziierte Verbindungen mit dem positiven Oberflächenkomplex ($Fe^{\cdots}$ oder $FeO^{\cdot}$) bilden. In diesem Fall beruht die Herabsetzung der Ladung der Mizellen auf einer Zurückdrängung der Dissoziation dieser Verbindungen durch den Überschuß des einen Ions in der Lösung. Pauli und Rogan[212]) analysierten die Cl'-Ersetzbarkeit bei der Koagulation Cl-haltiger Sole mit Sulfat, Oxalat und Chromat. Die Flockung tritt bereits bei einer Konzentration ein, bei der noch nicht das gesamte Chlor substituiert ist. Der Grad des Austausches im Flockungspunkt ist bei den verschiedenen verwendeten Ionen verschieden. Es wird außerdem von dem koagulierenden Ion jeweils mehr aufgenommen, als dem in die Lösung übergegangenen Anteil Cl' entspricht. Diese Beobachtung konnte später Rabinowitsch[280, 363]) bestätigen. Die supraäquivalente Adsorption ist bei älteren Solen stärker als bei jüngeren, was darauf hindeutet, daß es hier vielleicht auf ein Nebeneinander von Ionenaustausch und Adsorption ankommt. Weiser[341, 364]) (s. auch [48])) findet unter etwas anderen Versuchsbedingungen keine derartige supraäquivalente Ionenaufnahme und führt die Befunde von Rabinowitsch auf eine Adsorption an den Flocken des teilweise koagulierten Soles zurück.

Aus der Elektrolyttheorie der Flockung leitet Takamatsu[244]) die Abhängigkeit der Ko.WW. von der Solkonzentration ab: Bei allen denjenigen Ionen, die infolge der Bildung undissoziierter Oberflächenkomplexe flocken (SO_4'', $Fe(CN)_6''''$, CO_3'', Cr_2O_7'', HPO_4'', OH'), steigen die Ko.WW. mit der Solkonzentration dieser proportional an. Bei den Ionen, deren Wirkung auf einer Dissoziationszurückdrängung (Cl', NO_3', Br') beruht, ist der Ko.W. nahezu unabhängig von der Solkonzentration. Für diejenigen Salze endlich, die leichtlösliche, wenig dissoziierte Komplexe bilden (CH_3COO'), hängen die Ko.WW. von einem Gleichgewicht zwischen adsorbiertem und gelöstem Anteil ab.

Nach Mayanagi[234]) steigt der Ko.W. eines Fe_2O_3-Sols mit $K_4Fe(CN)_6$ proportional der Solkonzentration an, während das durch eine größere Menge $K_4Fe(CN)_6$ umgeladene Sol unabhängig von dessen Konzentration durch stets die gleiche Menge $K_4Fe(CN)_6$ geflockt wird. Hier wird das Nebeneinander von Ionenaustausch und Adsorption bei der Flockung besonders deutlich.

Thixotrope Sole

Konzentrierte Fe_2O_3-Sole (6—10% Fe_2O_3), die eine zur völligen Koagulation unzureichende Elektrolytmenge enthalten, erstarren langsam zu mehr oder weniger festen, gelblichbraunen, trüben Gallerten*). Diese Gele verflüssigen sich beim Schütteln oder Rühren, doch tritt beim ruhigen Stehen wieder Erstarrung ein. Schalek, Szegvari[200]), die diese (später von Péterfi[266]) als „Thixo-

*) Nicht thixotrope Gallerten erhielten Prakash, Dhar[302]) beim Vermischen von 0,5 m-$FeCl_3$-Lösung mit Na-Acetat und Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ und wenig NH_3, so daß die Lösung sauer bleibt.

Literatur S. B 819.

tropie" bezeichneten) Vorgänge zuerst beobachteten, zeigten, daß sie völlig umkehrbar sind, indem die Erstarrungszeiten*) (E.Z.) auch nach wiederholter Verflüssigung durch Schütteln konstant bleiben. Die E.ZZ. werden beim Verdünnen der Sole größer; bei stärkerer Verdünnung entsteht keine Gallerte mehr, sondern es setzen sich einzelne Flocken ab.

Der Einfluß der Temperatur auf die E.Z. ist aus Tab. 7 zu entnehmen; man erkennt, daß der Temperaturkoeffizient für 10° ziemlich stark um einen Mittelwert von 3,5 schwankt.

Tabelle 7

Erstarrungszeiten eines Fe_2O_3-Sols bei Zusatz verschiedener Na_2SO_4-Mengen und bei wechselnden Temperaturen[200])

Meßtemperatur	E.ZZ. (Sek.) bei einem Gehalt des Endsols an Na_2SO_4 in Millimol/l.				
	13	17	20	23	33
45	—	2520	540	70	unmeßbar klein
55	5400	780	135	23	,, ,,
65	720	200	50	10	,, ,,
75	285	55	15	5	,, ,,

Der Einfluß der $H^{\cdot}$-Konzentration (p_H) auf die E.Z. erwies sich als sehr beträchtlich, wie Tabelle 8 erkennen läßt.

Tabelle 8

p_H =	3,86	3,78	3,73	3,65	3,56	3,50	3.43	3,39	3,32	3,18	3,11
E. Z. (Sek.) =	82	140	200	300	440	750	1300	~1600	~3300	~6600	~9000

Auf eine Änderung des p_H ist nach Freundlich, Söllner[281]) auch die von Freundlich, Rawitzer[258]) beobachtete auffallend starke Herabsetzung der E.Z. durch unedle Metalle zurückzuführen, da diese z. T. in Lösung gehen; edle Metalle (Pt, Au, V2A-Stahl) zeigen diese Wirkung nicht.

Einfluß von Elektrolyten. Tab. 7 läßt erkennen, daß die E.Z. mit zunehmendem Elektrolytgehalt (bei konstanter Temperatur) stark verkürzt wird. Verwendet man Zusätze verschiedener Elektrolyte in äquivalenten Mengen, so sind die E.ZZ. um so kürzer, je größer die Wertigkeit des Anions ist, jedoch sind die Unterschiede geringer, als man sie bei der Koagulation verdünnter Sole gefunden hat (Freundlich, Rosenthal[229, 242])).

Ein auffälliges Verhalten zeigen Aminosäuren (Glykokoll, Alanin); trotzdem sie das p_H etwas vergrößern, erhöhen sie die E.Z. sehr erheblich[258]) (wobei im übrigen ihre Wirkung der Traubeschen Regel folgt). Analog wirken Aminosäuren in höherer Konzentration auf (nicht thixotrope) Fe_2O_3-Sole schützend. Beide Erscheinungen erklären sich nach Freundlich, Söllner[281]) aus der Bildung leichtlöslicher Fe^{III}-Aminosäurekomplexe.

Die verflüssigende Wirkung von Aminosäuren verwendeten Freundlich und Rosenthal[229]), um die Abhängigkeit der E.Z. von der Elektrolytkonzentration bis ins Gebiet hoher Salzzusätze verfolgen zu können. Anschließend an das (der langsamen Koagulation entsprechende) Gebiet des starken Abfalls der

*) E. Z. ist die Zeit, innerhalb welcher das völlig verflüssigte Sol soweit verfestigt ist, daß es beim Umkehren des Gefäßes nicht mehr an der Wand herabläuft; über die physikalische Bedeutung der Größe s. S. B 815.

Literatur S. B 819.

E.Z. (s. oben) fanden sie bei hohen Elektrolytkonzentrationen eine Zone, in der Unabhängigkeit der E.Z. vom Elektrolytgehalt besteht (entsprechend der raschen Koagulation).

Einfluß von Nichtelektrolyten. Alkohol in steigenden Mengen setzt zuerst die E.Z. herab, läßt sie bei größeren Zusätzen aber wieder steigen[200]); sensibilisierend wirken auch Agar, Gelatine, Saponin[242]), dagegen erhöht Zucker die E.Z.[282]). Urethan, Resorcin, Thioharnstoff, Phenol wirken kaum[258]).

Mechanismus. Die Erscheinung der Thixotropie zeigt alle Merkmale der langsamen Koagulation, insbesondere stimmt die Beziehung von E.Z. zu Elektrolytkonzentration mit den Verhältnissen bei der langsamen Koagulation überein[200, 229]). Bei Verfestigung ließ sich im Dunkelfeld keine Veränderung in der gegenseitigen Lage der Teilchen feststellen[200]), doch fehlt im festen Zustand das Flimmern (Brownsche Bewegung). Wahrscheinlich findet eine gewisse Ordnung der Teilchen in Fäden oder Flächen statt[283]).

Mechanische Eigenschaften. Bei den thixotropen Solen hatten Schalek, Szegvari[200]) Verschiebungselastizität festgestellt. An Präparaten, die durch Schütteln verflüssigt und dann eine Zeit der Ruhe überlassen waren, haben Freundlich, Rawitzer[258]) die Reiß- oder Scherfestigkeit, R.F., bestimmt:

Ruhezeit t (Minuten) =	1	5	10	15	20	35	50	960
R.F. in willkürlichen Einheiten =	49	130	234	311	341	287	416	~565

Der Übergang vom Sol zur Gallerte macht sich in der Reißfestigkeit nicht bemerkbar; diese wächst noch nach völliger Erstarrung der Gallerte; die E.Z. ist kein ausgezeichneter Punkt der Reißfestigkeitskurve.

Bei elastischer Beanspruchung wachsen die Dehnungen stärker als die Last; sie sind aber weitgehend umkehrbar.

Werden thixotrope Fe_2O_3-Sole der Wirkung von Ultraschallstrahlen ausgesetzt, so tritt sofortige Verflüssigung ein, auch hier ist die Erscheinung vollkommen umkehrbar; die E.ZZ. sind dieselben wie beim Schütteln[283, 358, 359, 375]) E, IV. Aufl. II, 616).

Der Einfluß wasserlöslicher Nichtelektrolyte auf die Stabilität von Eisenhydroxydsolen

Die Wirkung der Nichtelektrolyte ist recht verschieden. Spiro[49]) fand, daß Eisenhydroxydsol durch Methyl- und Äthylalkohol nicht gefällt wird, jedoch durch Propylalkohol oder Amylalkohol in höherer Konzentration. Nach Pappadá[122]) flocken nicht dissoziierende organische Stoffe reine Sole nicht. Dumanski[75]) beobachtete eine Koagulation durch größere Mengen Harnstoff und eine Steigerung der Koagulationsgeschwindigkeit elektrolythaltiger Sole bei steigendem Harnstoffzusatz. Ein Sol mit 1,815 g Fe_2O_3/l wird in 6—12 Stunden durch 1,97 Mol Harnstoff völlig geflockt. Nach Patel und Desai[326]) wirken Nichtelektrolyte auf unreine Sole nicht merklich ein, sie sensibilisieren jedoch in steigendem Maße bei fortschreitender Dialyse der Sole. Sehr reine Sole werden durch Aceton geflockt[373]). Auch die Cl-freien Sole von Ayres und Sorum[306]) werden durch Alkohol und Aceton stark sensibilisiert.

Genauer untersucht wurde der Einfluß der Nichtelektrolyte auf die Elektrolytflockung. Nach Kruyt und van Duin[143]) werden die Koagulationswerte von Cl' und SO_4'' durch Zusatz von Phenol und Amylalkohol herabgesetzt. Die Sensibilisierung ist stärker gegenüber den einwertigen Anionen. Die Wirkung

Literatur S. B 819.

homologer Stoffe untersuchten Freundlich und Rona[164]. Bei den Urethanen wächst die sensibilisierende Wirkung mit steigender Zahl der C-Atome nach der Traubeschen Regel. Die Sensibilisierung durch kapillaraktive Stoffe soll auf Herabsetzung der D.K. in der Doppelschicht der Mizellen infolge Adsorption beruhen, die sich jedoch nicht unmittelbar nachweisen ließ. Entsprechend der Sensibilisierung sind auch die ζ-Werte der Sole herabgesetzt[164, 295]. Eine Beschleunigung der Koagulationsgeschwindigkeit elektrolythaltiger Sole fand Matsuno[209] bei fast allen kapillaraktiven Nichtelektrolyten; umgekehrt wirken $CHCl_3$, Harnstoff und Rohrzucker. Chaudhury und Ganguli[278] fanden sensibilisierende Wirkung bei Methyl- und Äthylalkoholzusatz gegen 1-, 2- und 3-wertige Anionen; Rohrzucker hat gegenüber KCl keine Wirkung, gegenüber 2- und 3-wertigen Anionen wirkt er schwach sensibilisierend, während Harnstoff gegenüber letzteren schützend wirkt. Neben der erörterten Wirkung auf die D.K. der Sole dürfte bei einigen Nichtelektrolyten ihre dehydratisierende Wirkung wesentlich sein[306, 366], daneben können Reaktionen mit den aufladenden Ionen zu einer Sensibilisierung oder Schutzwirkung führen[13] [E (4. Aufl.). II, 471]. Über die Adsorption von Farbstoffen an den Mizellen vgl. den folgenden Abschnitt. (Vgl. auch S. B 805 „Mechanische Koagulation".)

Von besonderer Bedeutung für die Herstellung der Sole (s. S. B 788ff.) ist die schützende Wirkung hydroxylhaltiger Nichtelektrolyte wie Glycerin, Rohrzucker u. a. m.

Über die Wirkung von Aminosäuren auf Eisenhydroxydsole vgl. S. B 813 „Thixotrope Sole".

Einfluß von Kolloiden auf die Stabilität von Eisenoxydsol

Wirkung hydrophober Sole

Die Stabilität hydrophober Sole wird im allgemeinen nur von Solen entgegengesetzter Ladung beeinflußt. Bei Mischung positiver Fe_2O_3-Sole mit negativen Solen in steigender Menge tritt zunächst teilweise dann vollständige Flockung ein. Ein die flockende Menge erheblich übersteigender Zusatz ruft aber keine Fällung hervor ([57, 239, 58, 128, 309, 92]). Kataphoretische Messungen zeigen, daß das Sol zunehmend entladen wird und jenseits der Flockungszone umgeladen ist[69, 67, 310]. Ellis[151] und Powis[152] fanden bei Ölemulsionen und Eisenoxydsol die untere Beständigkeitsgrenze des Gemisches bei $\zeta = +45$ mV, die Beständigkeitsgrenze des umgeladenen Sols bei $\zeta = -30$ mV. Innerhalb dieser Zone sind die Gemische z. T. oder vollständig geflockt. Das Bestehen dieser kritischen Zone wie bei der Koagulation durch Elektrolyte ließ vermuten, daß die Wirkung des negativen Sols auf einer Neutralisation der Ladung der Teilchen beruht. Biltz[57] fand für zahlreiche negative Kolloide bei gleichzeitiger Einwirkung von Elektrolyten eine Überlagerung beider Wirkungen. Er vermutete bereits, daß die Flockung als Neutralisation nach elektrochemischen Äquivalenten anzusehen sei[279, 113]. Hazel, Mc Queen[379] haben Solgemische von Fe_2O_3 mit MnO_2 oder As_2S_3 nach Zusatz von Elektrolyten kataphoretisch untersucht; sie machen genauere Angaben über den Mechanismus der Flockung. Lottermoser, May[351] flockten negative Sole (CdS, V_2O_5, SnO_2, Sb_2S_3, As_2S_2 usw.) mit Eisenoxydsolen verschiedener Äquivalentaggregation. Das Flockungsoptimum liegt bei verschiedenen Fe_2O_3-Solen und dem gleichen negativen Sol bei der gleichen Zahl zugesetzter Äquivalente. Galecki und Kastorskij[137] fanden entsprechend, daß Goldsole bei gleichem Goldgehalt ein Eisenoxydsol bei um so kleineren zugesetzten Goldmengen flocken, je höher ihre Dispersität ist. — Die Breite der

Literatur S. B 819.

Flockungszonen ist sehr verschieden und hängt von Reinheit und Konzentration der Sole ab. Bei möglichst elektrolytfreien Solen ist die Flockungszone sehr schmal[352].

Weiser, Thomas[334]) sowie Bahl[353]) betonen neben der Wirkung der Mizellen aufeinander die Wechselwirkung der stabilisierenden Ionen. Auf diese führen z. B. Thomas und Johnson[198]) zum Teil die Flockung von Eisenoxydsolen mit kolloider Kieselsäure zurück, bei der Eisensilikat entsteht. Schließlich können die verunreinigenden Elektrolyte des einen Sols eine flockende Wirkung auf das andere Sol ausüben. Boutaric, Perreau[311]) flockten ein positives Fe_2O_3-Sol mit einem durch Zitrat oder Phosphat umgeladenen, negativen Sol; die Flockungszone ist bestimmt durch Konzentration und Menge der umladenen Anionen, nicht durch die Ladung der Mizelle.

Bei langsamem Zusatz von Arsentrisulfid zu Eisenoxydsol fanden Boutaric und Dupin[296]) eine Sensibilisierung: die zur Flockung erforderliche Menge Arsentrisulfidsol ist bei langsamem Zusatz geringer als bei rascher Mischung.

Positive Farbstoffe werden von einem positiven elektrolytfreien Sol nicht gebunden, bei Elektrolytzusatz tritt mit dessen steigender Menge zunehmende Farbstoffadsorption bis zu einem Höchstwert ein; hierbei ist für die Farbstoffaufnahme die Wertigkeit des zugesetzten Anions maßgebend. (Boutaric, Doladilhe[335])). Die Fällung eines Fe_2O_3-Sols mit Anilinblau wird durch Harnstoff gefördert, durch Alkohol oder Glyzerin gehemmt[74]).

Doerinckel[111]) maß die Koagulationswärme bei der Flockung mit Silbersol. Sie ist positiv und steigt mit steigender Menge des zugesetzten Sols, um nach Überschreiten eines Maximums bei hohen Silbersolzusätzen wieder abzunehmen. Das Maximum fällt mit dem Fällungsoptimum anscheinend nicht zusammen.

Wirkung hydrophiler Sole

Die Beständigkeit von Eisenoxydsolen gegen flockende Elektrolyte kann durch Zusatz eines hydrophilen Kolloids je nach der verwendeten Menge erhöht oder erniedrigt werden. Die Stabilisierung durch einen Überschuß des hydrophilen Kolloids wird als Schutzwirkung bezeichnet, die Herabsetzung der Stabilität als Sensibilisierung.

Die Größe der schützenden Wirkung verschiedener Kolloide auf Eisenhydroxydsole wurde quantitativ von Traube und Rackwitz[225]) bestimmt. Sie ermittelten diejenige Menge des hydrophilen Stoffes in mgr, die im Gemisch mit 2 cm³ Sol dieses gegen die Flockung durch 0,2 cm³ 10%iger NaCl innerhalb von 5 Minuten gerade schützt.

Schutzzahlen hydrophiler Kolloide gegen Fe_2O_3-Sol

Hydrophil. Kolloid	Schutzzahl	Hydrophil. Kolloid	Schutzzahl
Gelatine	1	Seife	25
Gummi arab.	5	Na-Stearat	23
Eieralbumin	3	Saponin	23
Dextrin	4	Na-Cholat	∞

Weitere Untersuchungen wurden wesentlich mit Eiweißstoffen angestellt[69, 129, 153, 196]). Alle Autoren fassen die Schutzwirkung als eine Umhüllung der Teilchen des Eisenoxydsols durch das hydrophile Kolloid auf, wodurch die Mi-

Literatur S. B 819.

zellen die Eigenschaften des Schutzkolloids gewinnen (Freundlich, Kapillarchemie 4. Aufl. II. Bd. S. 447ff).

Eine Sensibilisierung wurde vielfach beobachtet, wenn einem Sol hydrophile Kolloide (besonders bestimmte Eiweißstoffe) in kleinen Mengen zugesetzt wurden. Erste qualitative Beobachtungen stammen von Henri[52]), der Stärke verwendete, Gatin-Gruzewska[76]) mit Glykogen, Friedemann[77]) mit Proteinen. Quantitativ untersuchten Pauli und Flecker[129]), später Brossa und Freundlich[153]) die Sensibilisierung mit Serumalbumin. Die Koagulationswerte eines Eisenoxydsols werden bei Zusatz steigender Mengen des Albumins zunächst erniedrigt, bei nicht ganz hochgereinigten Solen kann die Sensibilisierung bis zur Flockung ohne Elektrolytzusatz zunehmen, bei weiterem Zusatz tritt ein allmählicher Übergang zu einer Schutzwirkung ein. Die Flockungswerte verschieben sich in charakteristischer Weise, wenn die Acidität der Gemische verändert wird.

Sensibilisierte Gemische werden nicht geflockt, wenn hohe Konzentrationen NaCl angewandt werden (obere Nichtflockungszone). In der Sensibilisierungszone ist die Ladung der Solmizellen erniedrigt. Peskow[158]) und unabhängig Lindau[312]) erklären die Sensibilisierung der Fe_2O_3-Sole als Folge einer Bindung der das Sol aufladenden Ionen an das zugesetzte Kolloid. Gleichzeitig wird das Kolloid an die Mizellen adsorbiert und übt dadurch eine Schutzwirkung aus. Die Konkurrenz dieser beiden Erscheinungen bestimmt die Beständigkeit der Gemische. Als aufladende Ionen kommen im Fe_2O_3-Sol $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $FeO^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$ in Betracht. In der Tat besteht eine merkliche Parallelität zwischen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen-Bindungsfähigkeit verschiedener Proteine und ihrer sensibilisierenden Wirkung auf Fe_2O_3-Sole. Den Einfluß der Acidität auf die Stärke der Sensibilisierung prüfte v. Mutzenbecher[336]). Ein sensibilisiertes Gemisch aus Eisencarbonylsol und Paraglobulin wird bei der Erhöhung der Acidität stabiler und geht schließlich in ein geschütztes System über. Der Übergang liegt in einer p_H-Zone von 4—5,3 abhängig von der Proteinkonzentration. Reinders und Bendien[231]) finden in Fe_2O_3-Sol-Gelatinegemischen bei p_H-Werten $> 4{,}7$ bei kleinen Gelatinekonzentrationen Sensibilisierung, bei größeren Schutzwirkung; bei kleineren p_H-Werten beobachten sie nur eine Schutzwirkung. Wintgen und Mitarbeiter[226, 240]) finden stets eine Flockung der Sole durch Gelatine, wobei Art und Menge der gebildeten Niederschläge von der Mischungsfolge Sol-Gelatine-Elektrolyt abhängen.

Freundlich und Lindau[337]) untersuchten die *peptisierende Fähigkeit* von Eialbumin gegenüber grobem, geglühtem Eisenoxyd bei wechselnder Acidität. Im isoelektrischen Punkt besitzen Proteine keine merkliche Peptisationswirkung. Nach der alkalischen Seite zu tritt bei Eialbumin eine gleichmäßig zunehmende Peptisation auf, durch die klare, hochgeschützte Sole entstehen. Im sauren Gebiet beschränkt sich die Peptisation auf eine schmale Zone bis etwa $p_H = 3$. Hier sind die Peptisate leicht mit NaCl koagulabel, die Gemische sind sozusagen sensibilisiert. Bei stärkerer Acidität wirken die entstehenden $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen koagulierend auf das Eiweiß, wodurch dessen Peptisationswirkung aufgehoben wird.

Eingehend wurde die Sensibilisierung von Fe_2O_3-Solen durch normale und antitoxische Seren und Serumeiweißstoffe untersucht. Nach Reitstötter[179]) sensibilisieren allgemein Albumine stärker als Globuline, Paraglobuline aus antitoxischen Seren stärker als solche aus Normalseren. Ähnliche Ergebnisse hatten Freundlich und Beck[227]) sowie Rabinerson[241]) (auch [297])), während Lindau[312]) und v. Mutzenbecher[338]) das Umgekehrte feststellten. Diese Verschiedenheiten dürften auf Unterschieden in der Gewinnung und Reinigung der Proteine beruhen.

Literatur S. B 819.

Weitere Untersuchungen mit toxischen und antitoxischen Seren stellten Achard, Boutaric und Morizot[369]) sowie Vernes[166]) an. Lunde und Wülfert[313]) beobachteten eine charakteristische Sensibilisierung durch die jodhaltigen Proteine der Schilddrüse. Rona und Michaelis[82]) gründen auf der Sensibilisierung ein Verfahren zur Enteiweißung von biologischen Flüssigkeiten. Schweikert[80]) reinigt durch Zusatz von Eisenoxydsol Abwässer von ihren kolloiden Bestandteilen. Nach Windisch und Beermann[178]) lassen sich die kolloiden Bestandteile des Bieres durch ihre sensibilisierende Wirkung auf Eisenoxydsole charakterisieren. Erwähnt seien schließlich die Arbeiten von Beck[232]) über die Sensibilisierung mit Lecithin und Cholesterin sowie von Stiasny[83]) über Gerbstofflösungen und Eisenoxydsole.

Das Flockungsoptimum von Gemischen hydrophiler Kolloide mit Eisenoxydsol ist weitgehend temperaturunabhängig[100]).

Über den Einfluß von Eisenoxydsolen auf Fermentreaktionen vgl.[96, 102, 131, 204]).

Literaturverzeichnis zu „Kolloide Eisenverbindungen"

(Literatur zu „Kolloidphysik" s. S. B 867)

Bücher

A) R. E. Liesegang, Kolloidchemie (Dresden, 1922, Th. Steinkopff).
B) The Svedberg, Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Leipzig, Dresden, 2. Aufl. 1920, Th. Steinkopff).
C) R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie (Dresden 1927, Th. Steinkopff).
D) A. Lottermoser, Anorganische Kolloide (Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. VI, Heft 5—6) (Stuttgart 1901, F. Enke).
E) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig, Akadem. Verlagsges.) 1. Aufl. 1909; 2. Aufl. 1922; 3. Aufl. 1923; 4. Aufl. 1930, 1932.
F) C. Doelter, Das Radium und die Farben (Dresden 1910).
G) H. B. Weiser, The hydrous Oxydes (New York 1926, Mc Graw-Hill).
H) W. Pauli, E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929, J. Springer).
I) R. E. Liesegang, Biologische Kolloidchemie (Dresden 1928, Th. Steinkopff).
K) Zsigmondy, Kolloidchemie; 3. Aufl. (Leipzig, 1920).

Abhandlungen

1827.

1) Rose, Ann. Chim. Phys. (2) **34**, 271.

1836.

2) Schönbein, Pogg. Ann. 39, 142.

1854.

3) Hausmann, Lieb. Ann. **89**, 109.

1855.

4) Péan de St.-Gilles, C. r. **40**, 568; Ann. Chim. Phys. [3] **46**, (1856) 47.

1859.

5) Scheurer-Kestner, Ann. Chim. Phys. (3) **57**, 231.
6) Béchamp, Ann. Chim. Phys. (3) **57**, 296.

1861.

7) Graham, Phil. Trans. **151**, 183; Lieb. Ann. **121**, (1862) 45; Ann. Chim. Phys. (3) **65**, 177; J. chem. Soc. **15**, 249.

1862.

8) Scheurer-Kestner, C. r. **54**, 614; Ann. Chim. Phys. (3) **65**, 110.

1869.

9) Debray, C. r. **68**, 913.

1871.

10) Krecke, Journ. prakt. Chem. [2] **3**, 286; Chem. Zbl. **1871**, 418.
11) Gunning, Chem. Zbl. **1871**, 417.

1873.

12) Riffard, C. r. **77**, 1103.
13) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4) **30**, 178.

1878.

14) Wiedemann, Wied. Ann. **5**, 45.
15) Holdermann, Arch. Pharm. (3) **13**, 149.

1879.

16) Tommasi, Ber. chem. Ges. **12**, 1929 (vgl. S. B. 231).

1880.

17) Diehl, Chem. Zbl. **1880**, 746.

1882.

18) Buchner, Arch. Pharm. (3) **20**, 417.

1883.

19) Reinitzer, Monatsh. Chem. **3**, 249; Ber. Wien. Akad. **85** (II), 808.
20) Wright, Journ. chem. Soc. **43**, 156.

1884.

21) Grimaux, C. r. **98**, 1485, 1540, 1578.
22) Grimaux, C. r. **98**, 105; Bull. Soc. chim. (2) **41**, 157.

1885.

23) Robin, C. r. **101**, 321.

1887.

24) Buwa, Arch. Pharm. [3] **25**, 35.

1888.

25) Denager, Bull. Soc. R. Brux. **32**, 117.
25a) Winssinger, Bull. Soc. chim. (2) **49**, 452.

1889.

26) Ljubawin, Z. phys. Chem. **4**, 486; Chem. Zbl. **1890**, 1, 515.

1890.

27) Schneider, Lieb. Ann. **257**, 374.
28) Schneider, Ber. chem. Ges. **23**, 1349.

1892.

29) Beilstein, Luther, Bl. Akad. Petersb. [2] **34**, 159.
30) Picton, Linder, J. chem. Soc. **61**, 148.

1894.

30a) Schneider, Z. anorg. Chem. **5**, 84; **7**, 386.

1895.

31) Linder, Picton, J. chem. Soc. **67**, 63.

1896.

32) Goodwin, Z. phys. Chem. **21**, 1.
33) Antony, Gigli, Gazz. chim. it. **26**, I, 293, 310.

1897.

34) Coehn, Z. Elektrochem. **4**, 63.

1898.

35) Bredig, Z. Elektrochem. **4**, 514; Z. angew. Chem. **11**, 951.

1899.

36) Wobbe, Pharmzeut. Zentralhalle **40**, 793.
37) Krafft, Ber. chem. Ges. **32**, 1608.
38) Gladstone, Hibbert, Phil. Mag. (5) **28**, 41.
39) Hardy, Proc. Roy. Soc. **66**, 110; Z. phys. Chem. **33**, 385.

1900.

40) Bruni, Pappadá, Atti. Acc. Linc. Rend. (5) **9**, I, 354.
41) Spring, Bull. Acad. R. Belg. (Sc.) **1900**, 483; Rec. Trav. chim. **19**, 204.
42) Hardy, Z. physik. Chem. **33**, 385.

1901.

43) Kalle u. Co., D.R.P. 180729; Chem. Zbl. **1907**, I, 856.
44) Whitney, Ober, J. Amer. chem. Soc. **23**, 842; Z. physik. Chem. **39**, 630 (1902).

1902.

45) Ehrenhaft, Anz. Akad. Wien **39**, 241.
46) Billitzer, Ber. chem. Ges. **35**, 1929.
47) W. Biltz, Ber. chem. Ges. **35**, 4431.
47a) Sell, Proc. Cambr. Soc. **12**, 388.
47b) Kalle u. Co., D.R.P. 185197 (17. 6. 1902); Chem. Zbl. **1907**, II, 499.

1903.

48) van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **36**, 380.
49) Spiro, Beitr. chem. Physiol. Pathol. **4**, 30.
50) Ramsden, Proc. R. Soc. Lond. **72**, 156; Z. physik. Chem. **47**, 336.
51) Freundlich, Z. physik. Chem. **44**, 129.
52) Henri, Lalou, Mayer, Stodel, C. r. Soc. biol. **55**, 1671.

1904.

53) Duclaux, Thèse Paris.
54) Malfitano, C. r. **139**, 1221.
55) Du Pré Denning, Diss. Heidelberg 1904; nach Freundlich, Kapillarchemie (3. Aufl., Akad. Verlagsges. 1923) S. 502.
56) Geffken, Z. physik. Chem. **49**, 298.
57) Biltz, Ber. chem. Ges. **37**, 1095.
58) Henri, Mayer, C. r. **138**, 757.
59) Henri, Mayer, C. r. **138**, 521; C. r. Soc. biol. **57**, 33.
60) Neisser, Friedemann, Münch. med. Wschr. **51**, 11 (1903).
61) Geffcken, Z. physik. Chem. **49**, 297.
62) Whitney, Blake, J. Amer. chem. Soc. **26**, 1339.
62a) A. Müller, Chem. Ztg. **28**, 357.
62b) Hausmann, Z. anorg. Chem. **40**, 110.

1905.

63) Malfitano, C. r. **140**, 1245.
64) Malfitano, C. r. **141**, 660.
65) Schmauss, Physik. Z. **6**, 506.
66) Tribot, Chrétien, C. r. **140**, 144.
67) Linder, Picton, Proc. chem. Soc. **21**, 240; J. chem. Soc. **87**, 1918.
68) Duclaux, C. r. **138**, 809; **140**, 1468, 1544; **147**, 131 (1908); J. Chim. phys. **5**, 40 (1907); **7**, 420 (1909).
69) Billitzer, Z. physik. Chem. **51**, 129.
69a) de Koninck, Bull. Soc. chim. Belg. **19**, 181.

1906.

70) Burton, Phil. Mag. [6] **11**, 425.
71) Scarpa, Nuov. Cim. **11**, 80; Koll.-Z. **2**, 18 (1907).
72) Malfitano, C. r. **142**, 1418.
73) Malfitano, Michel, C. r. **143**, 1141.
74) Larguier des Bancels, C. r. **143**, 174.
75) Dumanski, Z. Chem. Ind. Koll. **1**, 281.
76) Gatin-Gružewska, C. r. Soc. biol. **58**, 698.
77) Friedemann, Arch. Hygiene **55**, 361.
77a) Konschegg, Malfatti, Z. anal. Chem. **45**, 747.

1907.

78) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. (Sc.) **1907**, 34.
79) Cotton, Mouton, Ann. Chim. Phys. (8) **11**, 145.
80) Schweikert, Arch. Pharm. **245**, 12; Chem. Ztg. **31**, 16; D.R.P. 173773 (1904).
81) Szilárd, J. Chim. phys. **5**, 636.
82) Rona, Michaelis, Biochem. Z. **2**, 219; **3**, 109; **4**, 11; **5**, 365; **7**, 329 (1908); **8**, 356; Rona, Oppler, Biochem. Z. **13**, 121 (1908).
83) Stiasny, Chem. Zbl. **1907**, II, 489.
84) Ascoli, Izar, Biochem. Z. **6**, 192.
85) Freundlich, Z. angew. Chem. **20**, 749.
86) Freundlich, Z. Chem. Ind. Koll. **1**, 321.
86a) Berg, Bull. Soc. chim. (4) **1**, 905.

1908.

87) A. Müller, Z. anorg. Chem. **57**, 316.
88) Duclaux, Z. Chem. Ind. Koll. **3**, 126.
89) Woudstra, Chem. Weekbl. **5**, 622.
90) Lottermoser, Ber. chem. Ges. **41**, 3976.
91) Bobertag, Feist, Fischer, Ber. chem. Ges. **41**, 3675.
92) Teague, Buxton, Z. physik. Chem. **62**, 287.
93) Findlay, Z. Chem. Ind. Koll. **3**, 169.
94) Rona, Michaelis, Biochem. Z. **7**, 329.
95) Malfitano, Michel, C. r. **146**, 338.
96) Ascoli, Izar, Biochem. Z. **10**, 356; **17**, 361 (1909).

1909.

97) Svedberg, Meth. z. Herst. kolloider Lsgg. anorg. Stoffe (Dresden 1920, Th. Steinkopff) = B).
98) Duclaux, C. r. **148**, 714.
99) Lottermoser, Z. angew. Chem. **22**, 2417.
100) Buxton, Z. Chem. Ind. Koll. **5**, 138.
101) Duclaux, C. r. **148**, 295.
102) Resenscheck, Biochem. Z. **15**, 1.

1910.

103) Traube-Mengarini, Scala, Atti. Acc. Linc. **19**, II, 505; Z. Chem. Ind. Koll. **10**, 113 (1912).
104) Fischer, Biochem. Z. **27**, 223.
105) Malfitano, Z. physik. Chem. **68**, 232.
106) Sahlbom, Kolloidchem. Beih. **2**, 79.
107) Biltz, v. Vegesack, Z. physik. Chem. **68**, 357.
108) Fichter, Sahlbom, Verh. naturf. Ges. Basel **21**, 1.
109) Jorissen, Woudstra, Chem. Weekbl. **7**, 941; Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 8.
110) H. W. Fischer, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 293.
111) Doerinckel, Z. anorg. Chem. **66**, 20; **67**, 161.
112) Findlay, Creighton, J. chem. Soc. **97**, 536.
113) Lottermoser, Z. Chem. Ind. Koll. **6**, 78.
114) Lottermoser, Maffia, Ber. chem. Ges. **43**, 3613.
115) H. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **66**, 37.
116) Wo. Ostwald, Gedenkboek aangeb. J. M. van Bemmelen, 267.
117) Boutaric, Bull. Acad. Belg. (5) **10**, 560, 571.
118) Weinland, Arch. Pharm. **248**, 337.

1911.

119) Woudstra, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 73.
120) Dumanski, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 232.
121) Fichter, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 1.
122) Pappadá, Z. Chem. Ind. Koll. **9**, 233.
123) Lottermoser, Z. Elektrochem. **17**, 806.

1912.

124) Maffia, Kolloidchem. Beih. **3**, 85.
125) Kratz, J. phys. Chem. **16**, 126.
126) Pappadá, Z. Chem. Ind. Koll. **10**, 181.
127) Jorissen, Woudstra, Chem. Weekbl. **9**, 340; Z. Chem. Ind. Koll. **10**, 280.

128) Pappadá, Z. Chem. Ind. Koll. **10**, 242.
129) Pauli, Flecker, Biochem. Z. **41**, 461.
130) Findlay, Shen, J. chem. Soc. **101**, 1459.
131) Pincussohn, Biochem. Z. **40**, 307.

1913.

132) Vorländer, Ber. chem. Ges. **46**, 181.
133) Kuriloff, Z. anorg. Chem. **79**, 91.
134) Galecki, Bull. Acad. Sc. Crac. **1913**, 573.
135) Reinders, Koll. Z. **13**, 235.
136) Young, Pingree, J. physik. Chem. **17**, 657.
137) Galecki, Kastorski, Koll. Z. **13**, 143.
138) Findlay, Williams, J. chem. Soc. **103**, 636.
139) Findlay, King, J. chem. Soc. **103**, 1170.

1914.

140) Wagner, Koll.-Z. **14**, 149.
141) Zavrieff, Z. physik. Chem. **87**, 507.
142) Cohen, J. Amer. chem. Soc. **36**, 19.
143) Kruyt, van Duin, Kolloidchem. Beih. **5**, 269.
144) Findlay, Howell, J. chem. Soc. **105**, 291.
145) Kruyt, Akad. Amst. Versl. **23**, 252, 260.

1915.

146) Ufer, Diss. Dresden. T. H. 1915.
147) Nordenson, Kolloidchem. Beih. **7**, 91.
148) Wintgen, Kolloidchem. Beih. **7**, 251.
149) Powis, J. chem. Soc. **107**, 818.
150) Fernau, Pauli, Biochem. Z. **70**, 426.
151) Ellis, Z. physik. Chem. **89**, 145.
152) Powis, Z. physik. Chem. **89**, 91, 179, 186.
153) Brossa, Freundlich, Z. physik. Chem. **89**, 306.
154) Bancroft, J. phys. Chem. **19**, 232.

1916.

155) Neidle, Crombie, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2607.
156) Holmes, Rindfusz, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1970.
157) van der Feen, Chem. Weekbl. **13**, 453.
158) Peskow, J. Russ. phys. chem. Ges. **49**, 1; Chem. Zbl. **1924**, I, 1009. — Peskow, Ssokolow, J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 823 (1926); Chem. Zbl. **1927**, I, 1133.

1917.

159) Neidle, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2334.
160) Neidle, Barab, J. Amer. chem. Soc. **39**, 71.
161) J. Müller, D.R.P. 336500; Chem. Zbl. **1921**, II, 779.
162) Pauli, Matula, Koll.-Z. **21**, 49.
163) Fernau, Pauli, Koll.-Z. **20**, 20.
164) Freundlich, Rona, Biochem. Z. **81**, 87.
165) Pickering, Proc. Roy. Soc. A. **94**, 315.
166) Vernes, C. r. **165**, 769.

1918.

167) Malarski, Koll.-Z. **23**, 113.
168) Thomas, Garard, J. Amer. chem. Soc. **40**, 101.
169) Paal, Hartmann, Ber. chem Ges. **51**, 894.
170) Brann, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1168; Walton, Brann, J. Amer. chem. Soc. **38**, 317 (1916).
171) Kruyt, Koll.-Z. **22**, 81.
172) Holmes, Arnold, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1014.

1919.

173) Kruyt, van der Spek, Koll.-Z. **24**, 145; **25**, 1.
174) Schryver, Speer, Proc. Roy. Soc. (B) **90**, 400.
175) Holmes, Fall, J. Amer. chem. Soc. **41**, 713, 763.

1920.

176) Weiser, J. phys. Chem. 24, 277.
177) Sichel-Kommanditges., E. Stern, D.R.P. 345757; Chem. Zbl. **1922**, II, 374.
178) Windisch, Beermann, Wschr. Brauerei 37, 130.
179) Reitstötter, Z. Immunitätsforsch. 30, 507; Koll.-Z. 28, 20.
180) Michaelis, Rona, Biochem. Z. **102**, 268.
181) Weiser, Middleton, J. phys. Chem. 24, 30.
182) Burton, Bishop, J. phys. Chem. 24, 701.

1921.

183) Tian, J. Chim. phys. 19, 190; C. r. **172**, 1179, 1291, 1402.
184) Browne, Mathews, J. Amer. chem. Soc. 43, 2336; Browne, J. Am. chem. Soc. 45 (1923) 311.
185) Schmit, Franz. Pat. 552140; Chem. Zbl. **1923**, IV, 361.
186) Weiser, J. phys. Chem. 25, 399, 665.
187) Weiser, Nicholas, J. phys. Chem. 25, 742.
188) Witt, J. Amer. chem. Soc. 43, 734.

1922.

189) Haber, Ber. chem. Ges. 55, 1717.
190) Tian, Koll.-Z. 31, 165.
191) Bradfield, J. Amer. chem. Soc. 44, 965.
192) Hydrotorf G. m. b. H., D.R.P. 381866; Chem. Zbl. **1923**, IV, 872.
193) Findlay, Howell, J. chem. Soc. **121**, 1046.
194) Ganguly, Dhar, Koll.-Z. 31, 16.

1923.

195) Browne, J. Amer. chem. Soc. 45, 297.
196) Freundlich, Wosnessensky, Koll.-Z. 33, 222.
197) Thomas, Frieden, J. Amer. chem. Soc. 45, 2522.
198) Thomas, Johnson, J. Amer. chem. Soc. 45, 2532.
199) Dhar, Sen, J. phys. Chem. 27, 376.
200) Schalek, Szegvari, Koll.-Z. 32, 318; 33, 326.
201) Lindeman, Koll.-Z. 32, 376.
202) Wintgen, Biltz, Z. physik. Chem. **107**, 403.
203) Pauli, Walter, Kolloidchem. Beih. 17, 256.
204) Pincussen, Biochem. Z. **142**, 212.
205) Sabbatani, Atti. Acc. Linc. Rend. [5] 32, II, 326.

1924.

206) Sen, Ganguly, Dhar, J. phys. Chem. 28, 313.
207) Rona, Lipmann, Biochem. Z. **147**, 163.
208) Freundlich, Schalek, Z. physik. Chem. **108**, 153.
209) Matsuno, Biochem. Z. **150**, 159.
210) Janek, Chem. Zbl. **1924**, I, 1160.
211) Lottermoser, Z. Elektrochem. 30, 391.
212) Pauli, Rogan, Koll.-Z. 35, 131.
213) Sabbatani, Atti. Acc. Linc. [5] 33, II, 223.
214) Weiser, Bloxam, J. phys. Chem. 28, 26.

1925.

215) Britton, J. chem. Soc. **127**, 2148.
216) Gawrilow, Koll.-Z. 37, 46; Stadnikoff, Gawrilow, Koll.-Z. 37, 40.
217) Zocher, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 91.
218) Boehm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 203.
219) Kühnl, Pauli, Kolloidchem. Beih. 20, 319.
220) Kühnl, Pauli, Kolloidchem. Beih. 20, 338.
221) Handovsky, Z. physik. Chem. **117**, 432.
222) Freundlich, Basu, Z. physik. Chem. **115**, 203.
223) Sen, J. phys. Chem. 29, 1533.
224) Freundlich, Oppenheimer, Ber. chem. Ges. 58, 143.
225) Traube, Rackwitz, Koll.-Z. 37, 131.
226) Wintgen, Meyer, Koll.-Z. 36, 369.
227) Freundlich, Beck, Biochem. Z. **166**, 190.
228) Freundlich, Zeh, Z. physik. Chem. **114**, 65.

229) Freundlich, Rosenthal, Koll.-Z. **37**, 129.
230) Ghosh, Dhar, J. phys. Chem. **29**, 659; **30**, 830, 1564 (1926); **31**, 649 (1927).
231) Reinders, Bendien, Chem. Weekbl. **22**, 481.
232) Beck, Biochem. Z. **156**, 471.
233) Dhar, Chatterji, Koll.-Z. **37**, 2.
233a) v. Hahn, Koll.-Z. **36**, Egbd. Zsigmondy-Festschr. 284.

1926.

234) Mayanagi, Koll.-Z. **39**, 319.
235) Dhar, Ghosh, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 405.
236) Gatterer, J. chem. Soc. **129**, 299.
237) Yoe, Freyer, J. phys. Chem. **30**, 1389.
238) Freundlich, Kroch, Z. physik. Chem. **124**, 155.
239) Rabinerson, Koll.-Z. **39**, 112.
240) Wintgen, Meyer, Koll.-Z. **40**, 136; Wintgen, Koll.-Z. **40**, 300.
241) Rabinerson, Biochem. Z. **171**, 372.
242) Freundlich, Rosenthal, Z. physik. Chem. **121**, 463.
243) Freundlich, Birstein, Kolloidchem. Beih. **22**, 95.
244) Takamatsu, Koll.-Z. **38**, 229.
245) Chakravarti, Dhar, J. phys. Chem. **30**, 1646.

1927.

246) Janek, Jirgensons, Biochem. Z. **180**, 193.
247) Dumanski, Buntin, Kniga, Koll.-Z. **41**, 108.
248) Sen, Koll.-Z. **43**, 17; Quart. J. Ind. ch. Soc. **4**, 131.
249) Mehrotra, Sen, Quart. J. Ind. ch. Soc. **4**, 117.
250) Mehrotra, Sen, Koll.-Z. **42**, 35.
251) Wo. Ostwald, Koll.-Z. **43**, 249.
252) Fodor, Reifenberg, Koll.-Z. **42**, 18; **45**, 22 (1928).
253) Ruegg, Koll.-Z. **41**, 275.
254) Wintgen, Vöhl, Koll.-Z. **42**, 140.
255) Boutaric, Perreau, C. r. **184**, 814.
256) Chakravarti, Dhar, Koll.-Z. **42**, 124.
257) Dhar, Chakravarti, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 209; Koll.-Z. **42**, 120; Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 237.
258) Freundlich, Rawitzer, Koll.-Z. **41**, 102; Kolloidchem. Beih. **25**, 231.
259) Freundlich, Loebmann, Z. physik. Chem. A. **139**, 368.
260) Engel, Pauli, Z. physik. Chem. **126**, 247.
261) Freundlich, Slottman, Z. physik. Chem. **129**, 305.
262) Sorum, Science **65**, 498.
263) Rabinerson, Koll.-Z. **42**, 50.
264) Boutaric, Dupin, C. r. **184**, 326.
265) Boutaric, Perreau, J. Chim. phys. **24**, 496.
266) Péterfi, Arch. Entwicklungsmech. Organism. **112**, 689.

1928.

270) Heymann, Z. anorg. allg. Chem. **171**, 18.
271) Oberhard, Pharm. Ztg. **73**, 1262.
272) v. Buzágh, Koll.-Z. **44**, 156.
273) Boutaric, Perreau, Rev. gen. des Coll. **6**, 1.
274) Sorum, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1263.
275) A. Krause, Z. anorg. allg. Chem. **169**, 273.
276) A. Krause, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 398.
277) Dhar, Ghosh, Koll.-Z. **48**, 43.
278) Chaudhury, Ganguli, J. phys. Chem. **32**, 1872.
279) Simakow, Koll.-Z. **45**, 207.
280) Rabinowitsch, Kargin, Z. physik. Chem. **133**, 203.
281) Freundlich, Söllner, Koll.-Z. **44**, 309.
282) Freundlich, Söllner, Koll.-Z. **45**, 348.
283) Freundlich, Koll.-Z. **46**, 289; Ber. chem. Ges. **61**, 2227.
284) Boutaric, Banès, C. r. **186**, 1003; **187**, 117.
285) Wintgen, Kühn, Z. physik. Chem. A. **138**, 135.
286) Freundlich, Lindau, Koll.-Z. **44**, 198.
287) Kusmenko, Ukrain. chem. J. [russ.] **3**, 231; Chem. Zbl. **1929**, II, 2987.

1929.

288) Heymann, Koll.-Z. **48**, 25.
289) Freundlich, Loebmann, Kolloidchem. Beih. **28**, 391.
290) Freundlich, Greensfelder, Koll.-Z. **48**, 318.
291) Goldschmidt, Weingardt, Bachmann, Koll.-Z. **47**, 49.
292) Krause, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 120.
293) Thiessen, Körner, Z. anorg. allg. Chem. **180**, 65, 115.
294) Heymann, Koll.-Z. **47**, **48**, 325.
295) Ghosh, J. chem. Soc. **1929**, 2693.
296) Boutaric, Dupin, C. r. **189**, 754; Bull. Soc. chim. (4) **43**, 44.
297) Kasarnowsky, Koll.-Z. **47**, 351.
298) Gore, Dhar, J. Indian chem. Soc. **6**, 641.
299) Dhar, Gore, J. Indian. chem. Soc. **6**, 31.
300) Sorum, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1154.
301) Jablczynski, Szames, Bull. Soc. chim. (4) **45**, 206.
302) Prakash, Dhar, J. Indian chem. Soc. **6**, 391.
302a) Prakash, Dhar, J. Indian chem. Soc. **6**, 587.

1930.

303) Zocher, Heller, Z. anorg. allg. Chem. **186**, 75.
304) Lesche, Koll.-Z. **52**, 178.
305) G. Jander, Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 1.
306) Ayres, Sorum, J. phys. Chem. **34**, 2826.
307) Stark, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2730.
308) Roy, Dhar, J. phys. Chem. **34**, 122; J. Indian chem. Soc. **7**, 513.
309) Boutaric, Perreau, C. r. **190**, 868.
310) Bhatnagar, Bahl, Koll.-Z. **50**, 48.
311) Boutaric, Perreau, J. Chim. phys. **27**, 250.
312) Lindau, Biochem. Z. **219**, 385; Freundlich, Lindau, Biochem. Z. **208**, 91 (1929).
313) Lunde, Wülfert, Biochem. Z. **219**, 171.
314) Ayres, Sorum, J. phys. Chem. **34**, 875.
315) Ayres, Sorum, J. phys. Chem. **34**, 2629.
316) Beloussow, Beloussowa, Timochina, J. phys. Chem. [russ.] **1**, 511; Chem. Zbl. **1932**, I, 363.
317) Mukherji, Koll.-Z. **52**, 63.
318) Schikorr, Koll.-Z. **52**, 25.
319) Heller, Koll.-Z. **50**, 125.
320) Krestinskaja, Moltschanowa, Koll.-Z. **52**, 294.
321) Pauli, Wittenberger, Koll.-Z. **50**, 228.
322) Judd, Sorum, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2598.
323) Freundlich, Tamchyna, Koll.-Z. **53**, 288.
324) Dhar, Prakash, J. phys. Chem. **34**, 954.
325) Dumanski, Tjagelowa, J. Russ. phys. chem. Ges. **62**, 1313; Chem. Zbl. **1930**, II, 3716.
326) Patel, Desai, Koll.-Z. **51**, 318.
327) Prakash, Dhar, J. Indian chem. Soc. **7**, 591.

1931.

328) Lottermoser, Lesche, Koll.-Beih. **32**, 157.
329) Dumanski, Ssimonowa, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **1** **(63)**, 209; Chem. Zbl. **1932**, I, 198.
330) Dumanski, Tscheschewa, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **1** **(63)**,325; Chem. Zbl. **1932**, I, 198.
331) Freundlich, v. Recklinghausen, Z. physik. Chem. A. **157**, 325.
332) Boutaric, Bouchard, C. r. **192**, 95.
333) Boutaric, Bouchard, C. r. **193**, 45.
334) Weiser, Chapman, J. phys. Chem. **35**, 543.
335) Boutaric, Doladilhe, C. r. **192**, 1098; Doladilhe, C. r. **194**, 1934 (1932).
336) v. Mutzenbecher, Biochem. Z. **243**, 113.
337) Freundlich, Lindau, Biochem. Z. **234**, 170.
338) v. Mutzenbecher, Biochem. Z. **243**, 110.
339) Dumanski, Ssimonowa, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] **1** **(63)**, 1229; Chem. Zbl. **1932**, II, 2940.
340) Hazel, Ayres, J. phys. Chem. **35**, 3148.

341) Weiser, J. phys. Chem. **35**, 1.
342) Hazel, Ayres, J. phys. Chem. **35**, 2930.
343) Whang, Koll.-Beih. **32**, 169.
344) Hazel, Sorum, J. Amer. chem. Soc. **53**, 49.
345) Boutaric, Tourneur, C. r. **193**, 1011.
346) Mukherjee, Roychoudhury, Biswas, J. Indian chem. Soc. **8**, 373.
347) Jablczynski, Koll.-Z. **54**, 161; Jablczynski u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. (4) **35**, 1277 (1924); **39**, 1322 (1926); **43**, 156 (1928).
348) Jablczynski u. Mitarbeiter, Rocz. Chemji **11**, 254, 259, 805, 817; Chem. Zbl. **1931**, II, 2578; **1932**, I, 2437, 2559.
349) Ayres, Sorum, J. phys. Chem. **35**, 412.

1932.

350) Djatschkowsky, Koll.-Z. **59**, 76.
351) Lottermoser, May, Koll.-Z. **58**, 61, 168.
352) Weiser, Chapman, J. phys. Chem. **36**, 713.
353) Bahl, Koll.-Z. **59**, 60.
354) Dumanski, Koll.-Z. **60**, 39.
355) Mittra, Dhar, J. Indian chem. Soc. **9**, 315.
356) Pauli, Naturwiss. **20**, 551.
357) Sorum, Koll.-Z. **58**, 314.
358) Freundlich, Rogowski, Söllner, Z. physik. Chem. A **160**, 469, s. 375).
359) Marinesco, C. r. **194**, 1824.
360) McClatchie, J. phys. Chem. **36**, 2087.
361) Nichols, Kraemer, Bailey, J. phys. Chem. **36**, 326, 505.
362) Boutaric, Bouchard, J. Chim. phys. **29**, 18.
363) Rabinowitsch, Fodiman, Z. physik. Chem. A. **159**, 403.
364) Weiser, Gray, J. phys. Chem. **36**, 2178.
365) Krestinskaja, Moltschanowa, Koll.-Z. **59**, 68.
366) Dumanski, Solin, Koll.-Z. **59**, 314.
367) Dhar, Mittra, Nature **129**, 761.
368) Lisiecki, Rocz. Chemji **12**, 241; Chem. Zbl. **1932**, II, 1898.
369) Achard, Boutaric, Morizot, C. r. **195**, 9.
370) Ghosh, Banerji, Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad **2**, 75; Chem. Zbl. **1934**, I, 1170.
371) Varma, Prakash, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 241.
372) Prakash, Dube, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 163.

1933.

373) Neurath, Pauli, Z. physik. Chem. A. **163**, 351.
373a) Mukherjee, Koll.-Z. **63**, 36.
374) Heller, Koll.-Beih. **39**, 1. — Privatmitteilung von W. Heller über den Inhalt der Fortsetzung obiger Arbeit; vgl. auch Z. phys. chem. A **164**, 55; A **166**, 365.
375) Freundlich, Rogowski, Söllner, Koll.-Beih. **37**, 223.
376) Lottermoser, Chang, Koll.-Z. **64**, 268.
377) Kutzelnigg, Wagner, Koll.-Z. **64**, 212.
378) Mc Bain, Mc Clatchie, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1315.
379) Hazel, Mc Queen, J. phys. Chem. **37**, 553, 571.
380) Bedford, Keller, Gabbard, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3953.
381) Desai, Borkar, Trans. Farad. Soc. **29**, 1269.
382) Jander, Winkel, Koll.-Z. **63**, 5.
383) Pinter, Farm. vjesnik. **1933**, Nr. 22; Chem. Zbl. **1934**, I, 1169.
384) Casares, An. Soc. Esp. fis. quim. **31**, 638.
384a) Banerji, Ghosh, Koll.-Z. **65**, 37.

1934.

385) Dube, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 284.
386) Heller, C. r. **198**, 1776.
387) v. Buzágh, Koll.-Z. **66**, 129.

Kolloidphysik des Eisenoxydsols

Wilfried Heller-Paris

1. ***Einteilung.*** Unter kolloidphysikalischen Erscheinungen in Eisenoxydsolen werden alle die physikalischen Eigenschaften der dispersen Phase, des Dispersionsmittels*) oder Gesamtsystems verstanden und beschrieben, für deren Existenz eine Wechselwirkung von Systemkomponenten nicht Voraussetzung ist. Solche Eigenschaften können durch eine gegenseitige Beeinflussung von Systemkomponenten nur quantitativ geändert werden. Die Bezeichnung „kolloidphysikalisch" wird dadurch gerechtfertigt, daß infolge der kolloiden Dispersität der Materie physikalische Eigenschaften, die qualitativ dispersitätsunabhängig sind, quantitativ gegenüber einem anderen Verteilungszustand außerordentlich verändert sein können. Es erfolgt eine Unterteilung der kolloidphysikalischen Eigenschaften in zwei Gruppen:

I. Eigenschaften der dispersen Phase, die vom Dispersionsmittel quantitativ beeinflußt sein können oder zu denen gleichartige Eigenschaften des Dispersionsmittels von quantitativ untergeordneter Bedeutung hinzutreten können: Form und Struktur der Teilchen, Zwischenteilchenkräfte, Verhalten der Sole im magnetischen Feld, Verhalten der Sole im elektrischen Feld, optische Eigenschaften der Eisenoxydsole, Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen.

II. Eigenschaften des Dispersionsmittels, die von der dispersen Phase quantitativ beeinflußt werden können oder zu denen gleichartige Eigenschaften der dispersen Phase von quantitativ untergeordneter Bedeutung hinzutreten können: Soldichte, osmotischer Druck, Gefrierpunkt, Dampfdruck, Kristallisationsgeschwindigkeit, Oberflächenspannung, innere Reibung, Lösungsvermögen für Gase.

In der Aufzählung fehlen diejenigen kolloidphysikalischen Eigenschaften, für die bisher bei Eisenoxydsolen kein Material vorliegt. — Zu den Erscheinungen, die hier nicht behandelt werden, da ihre Existenz eine Wechselwirkung von Systemkomponenten voraussetzt, womit sie zu kolloidchemischen Eigenschaften werden, gehören vor allem: Erscheinungen der Koagulationskinetik, elektrokinetische Erscheinungen, Adsorption und Kinetik der Adsorption.

I. Abschnitt

Form und Struktur der Teilchen

2. ***Primärteilchen:*** Die Primärteilchen in Eisenoxydsolen können blättchenförmig, vielleicht auch manchmal stäbchenförmig sein. Das Vorkommen von Blättchen ist durch die Versuche von Diesselhorst und Freundlich[53]) erwiesen; die gleichzeitige Anwesenheit von Stäbchen konnte jedoch nicht ganz sicher ausgeschlossen werden (s. 63). Es handelt sich bei ihnen um

*) Im Begriff „Dispersionsmittel" sollen hier alle in ihm vorhandenen echt gelösten Stoffe eingeschlossen sein.

Literatur S. B 867.

Goethit, α-FeOOH, wie die röntgenographische „Analyse" Boehms[103]) gezeigt hat. Die stäbchenförmige Modifikation scheint möglich, da Goethit in der Natur ebenfalls in dieser Form zu finden ist (Boehm[207]), s. auch [104]) und [105])). Über Formcharakter der beiden anderen in Eisenoxydsolen möglichen, vermutlich auch formanisotropen kolloiden Eisenverbindungen, basische Salze und α-Fe_2O_3 (Heller[24])) ist noch nichts Sicheres bekannt. Als Kriterien für die Formanisotropie der Teilchen in Eisenoxydsolen sind noch zu nennen: 1. die Fähigkeit geeigneter Sole, Taktosole zu bilden (Zocher[106]), Zocher, Heller[108])), die gegenüber Solen mit kugelförmigen Teilchen charakteristisch veränderte Koagulationsgeschwindigkeit (v. Smoluchowski[162]), Müller[163]), Wiegner, Marshall[161])) und insbesondere eine Reihe optischer Eigenschaften, von denen später gesprochen wird. Auch aus einer Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes in sedimentabsetzenden Solen sollte die Länglichkeit der Teilchen zu erschließen sein, ebenso aus ihrer Diffusionsgeschwindigkeit (s. 66).

Die Teilchen in Goethitsolen, wie dem aus Eisenpentacarbonyl herstellbaren Sol (Freundlich, Wosnessensky[122a])), sind rhombisch, aber nahezu einachsig und zwar einachsig negativ. Auch die in Eisenoxydsolen möglichen basischen Salze sind kristallin, was aus den Röntgenogrammen Boehms[103]) mit Sicherheit hervorgeht. Es ist zu erwähnen, daß die kristalline Natur der Eisenoxydsolteilchen schon vorher durch die polarisationsmikroskopischen Versuche von Cotton, Mouton[14]) ziemlich wahrscheinlich und durch die Taktoiduntersuchungen von Zocher[106]) sicher geworden war. Über Struktur von Eisenoxydsolteilchen s. noch zusammenfassend Freundlich[106a, 111]).

3. ***Sekundärteilchen:*** Den ersten Hinweis auf Formanisotropie von Teilchenaggregaten in Eisenoxydsolen gab die Beobachtung von Freundlich, Kroch[187]), daß mechanisch koagulierte Sole Strömungsdoppelbrechung ergaben und schlierten. Für beide Eigenschaften ist Formanisotropie Voraussetzung. Weitergehend wurde die Frage nach Gestalt und Struktur der Aggregate von Heller([164]) sowie zum Teil noch unveröffentlichte Versuche) behandelt. Danach sind die Primärteilchen in den Aggregaten, die durch mechanische Koagulation entstehen, mit ihrer Längsachse vorwiegend recht gut parallel zur Aggregatlängsachse angeordnet. Die innere und äußere Anisotropie der bei Elektrolytkoagulation entstehenden Aggregate ist dagegen im allgemeinen wesentlich geringer. Eine einigermaßen geordnete Teilchenlagerung tritt nur bei sehr langsamer Elektrolytkoagulation ein. Bezüglich der Form geht dies aus einem zeitlichen Maximum der Strömungsdoppelbrechung mit fortschreitendem Aggregatwachstum hervor, wie es von Freundlich, Schuster, Zocher[202]) schon vorher an Benzopurpurinsolen beobachtet wurde. Dieser Effekt tritt nur dann nicht auf, wenn durch eine Deformation (bei der mechanischen bzw. elektrolytmechanischen Koagulation, siehe Heller[24]) und [167])) das Elliptisch- und Kugeligwerden der Aggregate verhindert wird.

Schlüsse auf die innere Anisotropie der Aggregate sind insbesondere auf magnetooptischem Wege möglich gewesen (Heller[24])). In allen Fällen sinkt sowohl die Form- als auch die innere Anisotropie mit der Zahl der zur Vereinigung gelangenden Primärteilchen. Ein bemerkenswerter Zeiteffekt ist die (mit der Festigkeit der Aggregate abnehmende) Fähigkeit der Primärteilchen, noch nachträglich ihre Ausrichtung im Aggregat zu verbessern. Zwischen dieser Erscheinung und dem bekannten „Kristallinwerden" oder der „Sammelkristallisation" alternder Niederschläge[165, 166]) dürften unmittelbare Zusammenhänge bestehen. Im allgemeinen ist also eine Formanisotropie von Aggregaten

Literatur S. B 867.

auch von einer gewissen inneren Anisotropie begleitet. Jedoch ist es auch möglich, unter gewissen Bedingungen stark formanisotrope schlierende Aggregattäfelchen zu erhalten, die innerlich völlig isotrop sind (Heller[24])).

4. ***Makroskopische Teilchenverbände.*** Die ausgeprägte Formanisotropie der Primärteilchen kann unter Umständen dazu führen, daß auch makroskopische Primärteilchen- oder Aggregatverbände noch eine bemerkenswerte Asymmetrie in Form und Struktur aufweisen. Am einfachsten herstellbar sind die von Heller[75a]) beschriebenen „Faltengallerten" in langsam koagulierenden Eisenoxydsolen. Diese sind ein strukturell asymmetrisches Koagulat aus länglichen Aggregatverbänden makroskopischer Dimension. Hierher gehören vielleicht auch die von Bary[109]) beim Eintrocknen in der Hitze hydrolysierter (bis zu 10%iger) Ferrichloridlösungen erhaltenen Strukturen. Je nach Lösungskonzentration und Dialysedauer finden sich dabei längliche Teilchenaggregate mit den Achsen radial oder konzentrisch um einen amorphen Mittelkern angeordnet. Eine radiale Struktur zeigt Fig. B 181. Diese Strukturen könnten auch auf Spannungen, wie sie in eintrocknenden Gallerten auftreten, zurückgehen (vgl. dazu die eingehenden ganz analogen Arbeiten von Quincke[48, 49]) über Gel-Strukturen eingetrockneter Eisenoxydsole) oder manchmal auch auf Kapillarkräfte, wie Heller auf Grund von (unveröffentlichten) Versuchen über Strukturen eintrocknender Grahamscher Eisenoxydsole oder Goethitsole annehmen zu können glaubt. Jedoch ist die Möglichkeit einer auch freiwilligen Ausbildung von Radiärstrukturen, wie der in Fig. B 181, ziemlich groß, nachdem Heller (unveröffentlicht) ganz analoge Strukturen von Koagulaten im ursprünglichen Dispersionsmittel beobachten konnte. Diese bildeten sich bei den Aggregaten von sehr hoher innerer und Formanisotropie in Solen aus, die gerade noch mechanisch partiell koaguliert werden konnten (Heller[167])). Diese Präparate bewahren nach Entfernen des Dispersionsmittels durch Austrocknen nur mangelhaft ihre ursprüngliche strahlenförmige Struktur.



Fig. B 181. Struktur eines eingetrockneten Eisenoxydsols. Nach Bary[109])

Zwischenteilchenkräfte

5. *Vorbemerkung.* Zwischen den einzelnen Teilchen der dispersen Phase wirken Kräfte, die deren Vereinigung herbeizuführen suchen und die vom kristallinen Kern der Teilchen ausgehen. Ihnen entgegen wirken die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Teilchen, die in der elektrischen Doppelschicht ihren Ursprung haben. Soweit deren Gleichgewicht zu einem besonderen räumlichen Anordnungszustand der dispersen Phase führt, sollen Erscheinungen dieser Wechselwirkung im folgenden behandelt werden, obwohl sie kolloidchemischen Charakter tragen.

6. ***Taktosole:*** Von Zocher[106]) wurden in einem alten Eisenoxydsol Strukturen entdeckt, die wegen der geordneten Lagerung der Primärteilchen als

Literatur S. B 867.

„Taktoide" bezeichnet wurden. Die Gesamtheit der Taktoide bildet das „Taktosol" oder die „Taktophase" im Gegensatz zum „Ataktosol" („Ataktophase"), in dem die Primärteilchen nicht spontan orientiert sind. In solchen Eisenoxydsoltaktoiden sind die blättchenförmigen Primärteilchen in mehreren Ebenen angeordnet, deren Abstände die Größenordnung von Lichtwellenlängen haben. In den Ebenen selbst besitzen die Teilchen volle translatorische und rotatorische Beweglichkeit, in Richtung der Schichtung ist ihre translatorische Freiheit äußerst gering. Die günstige Größe der Ebenenabstände führt zur Interferenz eines schräg zur Schichtebene einfallenden Lichtstrahls. Infolge der Regelmäßigkeit der Schichtungsperioden und der großen Zahl der in einem Taktoid vorhandenen Schichten (Zocher konnte in einem Fall 15 abzählen, vgl. Fig. B 182) führt die Interferenz zur völligen Auslöschung aller Lichtstrahlen, deren Weglänge innerhalb einer Schichtungsperiode nicht ihrem λ oder dessen ganzzahlig Vielfachen gleich ist. Dies führt zum Auftreten einer weitgehend monochromatischen, glänzenden Schillerfarbe im reflektierten Licht, die diesen Taktoiden auch den Namen „Schillerschichten" eingetragen hat. Nach der üblichen Auffassung sind diese Schichtungsphänomene die Folge eines solchen Gleichgewichts zwischen den oben genannten Anziehungs- und Abstoßungskräften, indem die Wirkung jener genügend groß ist, um eine von einander unabhängige Bewegung der Einzelteilchen, wie sie bei entsprechend starker elektrischer Doppelschicht besteht, weitgehend zu unterbinden. Dies führt zum Auftreten einer merklichen Elastizität dieser Systeme. Sie lassen sich mechanisch deformieren, nehmen jedoch nach Aufhebung der deformierenden Kraft ihre ursprüngliche Gestalt wieder völlig an. Nachdem es gelungen war, die vordem nur in einem einzigen alten Eisenoxydsol vorhandenen Schillerschichten beliebig in Solen bestimmter Konzentration zu erhalten, die durch langsame Hydrolyse von Eisenchloridlösungen entstehen (Zocher, Heller[108]), wurde ihr systematisches Studium möglich. Insbesondere konnte die Wirkung verschiedener Faktoren auf Bildungsgeschwindigkeit und Periodenabstand der Schillerschichten untersucht werden. Über die optischen Eigenschaften der Eisenoxydsoltaktoide s. 64. Als zusammenfassende Übersicht über Natur der Taktoide s. noch Freundlich[110]).

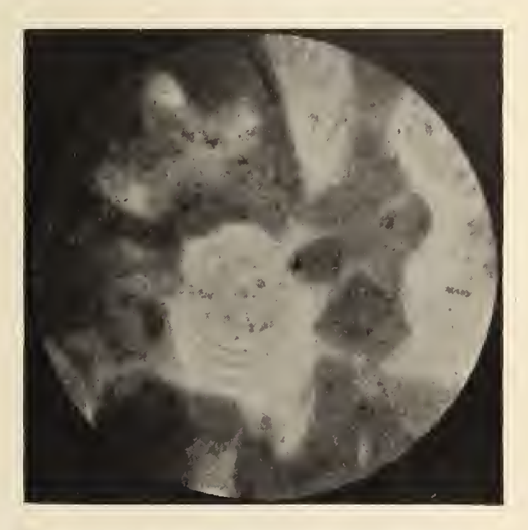


Fig. B 182. Kreisförmiges Eisenoxydsoltaktoid im reflektierten Licht. (Schichtung ⊥ zur Papierebene.) Nach Zocher[106]).

7. ***Fließelastizität:*** Auch wenn das Gleichgewicht der beiden Kräfte im Vergleich zu den Verhältnissen bei Taktoiden stark zugunsten der Abstoßungskräfte verschoben ist, können noch Erscheinungen auftreten, die wohl als Wirkung der Londonschen Kräfte gewertet werden können. Hierzu gehört die Fließelastizität. Sole mit Fließelastizität gehorchen beim Durchfluß durch ein Rohr nicht mehr dem Poiseuilleschen Gesetz, vielmehr ist die durchfließende Menge druckabhängig. Mit steigendem Druck werden die Sole leichtflüssiger. Diese Viskositätsanomalien wurden bei Eisenoxydsolen zuerst von Du Pré Denning[15]) beobachtet. Eingehend studiert wurden sie vor allem von Freund-

Literatur S. B 867.

lich, Schalek[125]) sowie Freundlich, Rawitzer[127]). (Qualitative Beobachtungen s. bei Schalek, Szegvari[126])). Danach fehlt eine Fließelastizität im allgemeinen bei frischen Solen. In alten Solen ist sie dagegen eine häufige Erscheinung. Tab. 9 bezieht sich auf ein über 4 Jahre altes Sol (9,5% Fe_2O_3). p = Druck in mm Hg, die „Widerstandsgröße" $w(20^0) = \vartheta \cdot \eta / G$ (ϑ ist die Fließelastizität in $cm^{-1}g/sec^{-2}$, denn sie hat die Dimension eines Druckes; G ist das Geschwindigkeitsgefälle, η der theoretische Viskositätskoeffizient ($cm^{-1}g/sec^{-1}$) vgl. Szegvari[129])); v_1/v_2 ist das Verhältnis des in gleicher Zeit durch gleichdimensionierte Kapillaren fließenden Volumens v_1 reinen Wassers und des Solvolumens v_2.

Tab. 9. Viskositätsänderung mit dem Geschwindigkeitsgefälle als Folge von Fließelastizität in alten Eisenoxydsolen (20°). Nach Freundlich, Schalek[125]).

p	=	10	20	30	40	50
v_1/v_2	=	3,38	3.13	2,99	2,88	2,80
w	=	0,0338	0,0313	0,0299	0,0289	0,0280

Auch durch Elektrolytzusatz kann die Fließelastizität gesteigert werden (Freundlich, Rawitzer[127])). (Vgl. auch Woudstra[128])). Faktoren, die eine Fließelastizität begünstigen, scheinen allgemein zu sein: Hohe Konzentration der dispersen Phase, genügende Größe der Einzelteilchen, genügende Schwächung der elektrischen Doppelschicht. Nach der hier vertretenen Auffassung der Natur der Fließelastizität ist dies durchaus verständlich. Diese Faktoren sind in gleicher Weise ausschlaggebend für das Auftreten einer Thixotropie in Eisenoxydsolen (Heller[75a])), die in engem Zusammenhang zur Fließelastizität zu stehen scheint. (Die Behandlung des thixotropen Zustandes, die hier anzuschließen wäre, erfolgt aus äußeren Gründen bei der „Kolloidchemie des Eisenoxydsols" (S. B. 813).

Es liegen noch einige weitere Eigenschaften von Eisenoxydsolen außer der Viskosität vor, bei denen unerwartete Störungen auf eine Solelastizität zurückgeführt werden können. Jedoch ist dort diese Deutung nicht mehr so sicher, da sich für sie neuerdings auch andere Erklärungsmöglichkeiten bieten. Es handelt sich vor allem um die Ursache der Schrägstellung von Eisenoxydsolteilchen mit der Längsachse zur Strömungsrichtung beim Fließenlassen der Sole (vgl. Zocher[51])), sowie eine Orientierungsträgheit und Anomalien der Temperaturabhängigkeit magnetooptischer Effekte (vgl. Heller[24])).

Verhalten im magnetischen Feld

8. *Magnetismus von disperser Phase und Dispersionsmittel.* Das Verhalten eines Eisenoxydsols im Magnetfeld wird bestimmt durch den Magnetismus der dispersen Phase, den Paramagnetismus des oft vorhandenen echt gelösten Eisensalzes und den Diamagnetismus des Wassers. Nach den bisherigen, noch nicht sehr ausgedehnten Kenntnissen ist die disperse Phase immer paramagnetisch. Danach ist es einigermaßen wahrscheinlich, daß die instabilen ferromagnetischen Oxydmodifikationen γ-FeOOH und γ-Fe_2O_3 in Eisenoxydsolen nicht vorkommen, was auch aus magnetooptischen Messungen von Heller, Zocher[23, 24]) hervorzugehen scheint. Über die Unterschiede im Paramagnetismus der einzelnen in Eisenoxydsolen möglichen Verbindungen (s. 2)) ist noch nichts bekannt. Als Maß für den induzierten Magnetismus gibt man allgemein die Massen-Suszeptibilität χ an (vgl. IV, 3, 2, A. 210).

9. *Solbildung und Suszeptibilität.* Suszeptibilitätsmessungen haben sich als ausgezeichnete Methode erwiesen, um die Solbildung zu verfolgen, besonders weil dabei weder „irgendein physikalischer oder chemischer Eingriff erforderlich ist, der das System beeinflußt". Unter den leider sehr wenigen Anwen-

Literatur S. B 867.

dungen dieser von Wiedemann[120]) eingeführten Methode sind vor allem dessen eigene ausgedehnte Versuche (Drehwage) über die Veränderung der Suszeptibilität durch steigende Verdünnung von Eisenchlorid (-nitrat, -sulfat)lösungen als Maß für die damit zunehmende Kolloidbildung zu erwähnen. Späterhin führte Hagen[118, 119]) ähnliche Versuche (Drehwage) über den zeitlichen Fortschritt der Solbildung in verschieden verdünnten Eisenazetat- und Formiatlösungen aus. (Neuere Beobachtungen von Prakash[121]) an $FeCl_3$-Lösungen stimmen überein mit denen von Wiedemann).

10. *Suszeptibilität verschieden dargestellter Sole.* Scarpa[115]) bringt Einzeldaten über die Suszeptibilitäten von Grahamschen und Ferriazetatsolen, unter denen die zuletzt genannten zum Teil undialysiert, zum Teil dialysiert, erhitzt und undialysiert (Sole nach Péan de Saint-Gilles) oder erhitzt und dialysiert waren. Die Solsuszeptibilität besaß durchweg negatives Vorzeichen.

11. *Einfluß des Alters.* Mit dem Solalter nimmt die Suszeptibilität der Sole zu (Du Pré Denning[15]), Steighöhenmethode).

12. *Einfluß der Feldstärke.* Mit steigender Feldstärke beobachtet Du Pré Denning[15]) im allgemeinen Zunahme der Solsuszeptibilität, jedoch Abnahme, wenn die Sole stark verdünnt worden waren. Scarpa[115]) findet bei 15 Solen verschiedenster Herstellung innerhalb eines Feldbereichs von weniger als 2000 Gauß entweder keine Veränderung oder Abnahme von χ der Gesamt-Eisenverbindung (disperse Phase + gelöstes Salz, ber. für Fe_2O_3) mit steigender Feldstärke, wie Tab. 10 zeigt. Gans, Isnardi[18]) (Spezialmethode) ermitteln erstmalig direkt

Tab. 10. Änderung der Suszeptibilität (χ) mit der Feldstärke[115])
χ = Suszeptibilität der Gesamteisenverbindung, ber. Fe_2O_3, $\mathfrak{H}$ = Feldstärke in Oersted
I u. II = Sole nach Péan de Saint-Gilles; III = Eisenazetatlsg. im Einschlußrohr auf 100° erhitzt; IV = Sol wie III, dialysiert.

Sol	I		II		III				IV	
$\mathfrak{H}$ =	4518	5530	4631	5671	4536	4579	5514	5537	4614	5542
$\chi \times 10^6$ =	+ 74	+ 74	+ 85	+ 85	+ 151	152	144	146	+ 179	+ 174

die Änderung der Suszeptibilität der dispersen Phase (positives Vorzeichen). Sie nimmt mit steigender Feldstärke zu (Fig. B 183). Es sind noch Versuche von P. Pascal[117]) mit gleichem Ziel zu erwähnen (Steighöhenmethode).

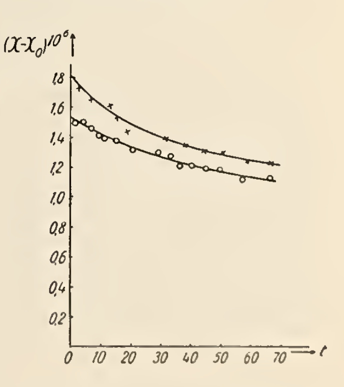


Fig. B 183. Änderung der Suszeptibilität von Eisenoxydsolen mit der Temperatur. Nach Gans, Isnardi[18])

χ = spezifische Suszeptibilität der Lösung.
χ_0 = spezifische Suszeptibilität des Wassers (Ultrafiltrats).
○ Stärke des Erregerstroms: 8 Amp.
× Stärke des Erregerstroms: 16 Amp.

13. *Einfluß der Temperatur.* Bereits von Wiedemann[120]) wurde die Abnahme der Suszeptibilität der dispersen Phase mit steigender Temperatur festgestellt (Temperaturbereich: 3°—59°). Zum gleichen Ergebnis gelangen Gans, Isnardi[18]) (Fig. B 183).

Literatur S. B 867.

14. *Einzeldaten in chemisch gut definierten Systemen.* Nach Pascal[117]: Solkonzentration 4,93 g Fe/L; Summenformel $Fe(OH)_{2,995}Cl_{0,045}$; Dichte 1,003; Suszeptibilität des Sols: $-0{,}19 \times 10^{-7}$; molekulare Suszeptibilität der in ihm enthaltenen Eisenverbindung: $+82{,}5 \times 10^{-6}$.

Nach Berkman, Zocher[116] (Drehwage): Dialysiertes, aus $FeCl_3$ hergestelltes Sol; Konzentration 1,3% Fe_2O_3; Suszeptibilität des Sols: $-0{,}3 \times 10^{-7}$; Suszeptibilität der dispersen Phase: $+51{,}7 \times 10^{-6}$. — Es sei vergleichshalber bemerkt, daß Berkman, Zocher für trockenen Goethit (aus einem Sol gewonnen) die Suszeptibilität 39×10^{-6} finden.

15. *Orientierung paramagnetischer Kolloidteilchen im magnetischen Feld.* Das oft recht große Orientierungsvermögen der Kolloidteilchen im magnetischen Feld wurde von Cotton, Mouton[98] auf interessante direkte Weise nachgewiesen. Eisenoxydsol (in einem im homogenen Magnetfeld hängenden Fläschchen) wurde durch Gelatinezusatz zum Erstarren gebracht*). Hierauf und nach Ausschalten des Stromes wurde das Fläschchen um 90° gegen seine frühere Stellung verdreht. Bei Wiedereinschalten des Erregerstromes suchte das Gel unter Torsion des Aufhängefadens, aus der die Orientierungskraft berechnet wurde, seine ursprüngliche Lage zu den Kraftlinien wieder einzunehmen. Dieses Orientierungsvermögen der Eisenoxydsolteilchen im Magnetfeld ist eine Voraussetzung der weiter unten besprochenen magneto-optischen Effekte von Eisenoxydsolen.

Verhalten im elektrischen Feld

16. *Dielektrizitätskonstante.* Fig. B 184 zeigt nach Kistler[122] die Abnahme der D.K. mit steigendem Zusatz von Fällungselektrolyt (K_2SO_4) zu einem Eisen-

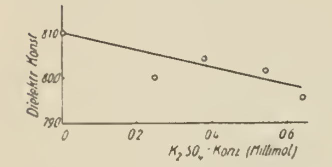


Fig. B 184. Änderung der Dielektrizitätskonstanten eines Eisenoxydsols mit steigendem Kaliumsulfatgehalt. Nach Kistler[122]

oxydsol. Ein Kaliumsulfatzusatz von 0,5 Millimol ließ das Sol thixotrop erstarren. Eine Änderung der D.K. während der Sol-Gel-Umwandlung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden; vgl. hierzu: Fricke, Havestadt[123] sowie Kallmann, Kreidl[124].

17. *Orientierung der Eisenoxydsolteilchen im elektrischen Feld* wurde nachgewiesen von Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt[22], und zwar aus dem Auftreten von Doppelbrechung in Eisenoxydsolen im elektrischen Feld. Direkt makroskopisch sichtbar wurde sie durch die Versuche von Zocher[106] über die Orientierung von Taktoiden im elektrischen Feld bei der kataphoretischen Wanderung. Weiter unten werden die besonderen optischen Effekte von Eisenoxydsolen im elektrischen Feld besprochen, für die eine Orientierung der Teilchen Voraussetzung ist.

Optische Eigenschaften

18. **Einteilung.** Man hat zunächst zwischen optischen Effekten in Eisenoxydsolen mit beliebig gerichteten und nach einer ausgezeichneten Richtung

*) Man kann derart nach Cotton, Mouton[98, 100] auch aus geeigneten Solen permanente Magnete von bemerkenswerten Eigenschaften herstellen.

Literatur S. B 867.

orientierten Teilchen zu unterscheiden. Im ersten Fall (A) sind die Verhältnisse makroskopisch in allen drei Raumrichtungen gleich. Sie können nur ungleich werden, wenn man die Effekte einzelner der anisotropen Teilchen ins Auge faßt (Ultramikroskop). Im zweiten Fall (B) ähneln die Verhältnisse denen in einem anisotropen Kristall. Die im ersten Fall zu berücksichtigenden Effekte sind: Lichtbrechung, Lichtschwächung, Lichtstreuung, makroskopische Inhomogenitätseffekte, Beugung von Röntgenstrahlen. (Die Einteilung zu (B) ist in (42) und (43) gegeben).

A. Sole mit nichtorientierten Kolloidteilchen (Isotrope Sole)

I. Lichtbrechung

19. Nach Wintgen[100]) wächst der Brechungsexponent n in Eisenoxydsolen linear mit dem Prozentgehalt an disperser Phase (Messungen mit Zeisscher Neukonstruktion des Pulfrich-Refraktometers). Für Volumprozente p_v gilt: $n = k + k' p_v$; für Gewichtsprozente p_g gilt: $v \times n = k_1 + k_2 \cdot p_g$ (v = das berechnete spezifische Volumen) siehe Tab. 11. Dumanski, Tarassow[102]) diskutieren diese Formeln.

Tab. 11. Proportionale Änderung von Lichtbrechung und Solkonz. nach R. Wintgen[100]).

p_g	$n_{gef.}$	$n_{gef.} \times v_{ber.}$	$n_{ber.} \times v_{ber.}$
0,23036	1,33330	1,33491	1,33491
0,60683	1,33364	1,33237	1,33237
1,0728	1,33465	1,32925	1,32924
2,2759	1,33697	1,32113	1,32113

Boutaric, Perreau[101]), deren interferometrisch gewonnene Ergebnisse die Richtigkeit der Wintgenschen Formeln bestätigen dürften, geben einige interessante Anwendungen von Brechungsmessungen auf kolloidchemische Untersuchungen. Sie können zur Verfolgung des Dialysefortschrittes dienen, da die echt gelösten Elektrolyte am Wert von n beteiligt sind (Messungen im Gesamtsol und Ultrafiltrat). Auch Adsorptionsisothermen lassen sich nach Boutaric, Perreau derart optisch aufnehmen. Schließlich kann man Konzentrationsunterschiede in heterodispersen Solen ermitteln. Cotton, Mouton[14]) finden in einem alten Eisenoxydsol direkt unterhalb der Oberfläche n = 1,3410 (H_2O : 1,3326), in der Solmitte 1,3443 und am Boden 1,380.

II. Lichtschwächung

20. ***Definitionen.*** Mit Lichtschwächung oder Absorption (Gesamtabsorption) wird die Intensitätsverminderung bezeichnet, die ein Lichtstrahl beim Durchtritt durch ein Sol erleidet. Sie geht zurück auf eine wahre (konsumptive) Absorption und eine scheinbare (konservative) Absorption infolge Lichtstreuung. Jene ist nur abhängig von Natur und Masse der im Eisenoxydsol kolloiddispers oder echt gelösten Stoffe. Diese ist bei Nichtleitern, wie den Eisenoxydsolpartikelchen, vornehmlich abhängig von Zahl und Größe der Kolloidteilchen. Unter Solfarbe wird die beim Durchblick durch ein Sol wahrgenommene Farbe verstanden.

a) Lichtdurchlässigkeit

21. **Durchsichtigkeit.** Die Durchsichtigkeit von Eisenoxydsolen ist von ihrer Durchsichtstrübheit zu unterscheiden; jene hängt von der Gesamtabsorption ab, diese nur von der konservativen Absorption.

Literatur S. B 867.

22. Spektrale Verteilung und Größe der Lichtdurchlässigkeit (Soldurchsichtsfarbe).

Farbfaktoren. Für die subjektive Durchsichtsfarbe sind der Verlauf der Absorptionskurve, die Größe der Absorption im gesamten Spektralbereich und schließlich der subjektive Farbeindruck maßgebend. Die zwei ersten Faktoren sind abhängig von der Gesamtabsorption, das dritte Moment von der Farbempfindlichkeit der Netzhaut. Der Einfluß der wahren Absorption auf die Farbe der Eisenoxydsole geht daraus hervor, daß die Farbe des Streulichts der Durchsichtsfarbe des Sols nicht komplementär ist. Der Einfluß der Streuung kommt besonders in einer Farbabhängigkeit von der Teilchengröße zum Ausdruck.

Farbskala: Die Farbmöglichkeiten für Eisenoxydsole umfassen im allgemeinen den Bereich von blaßgelb bis tiefrubinrot.

Einfluß der chemischen Natur der Kolloidteilchen: Wesentlich für die Solfarbe (Absorptionskurve) ist die chemische Natur der Kolloidteilchen. Spezielle, jedoch nur wenig aufschlußreiche Versuche in dieser Richtung liegen nur von Nicolardot[81, 82]) vor. Ziemlich wahrscheinlich ist, daß die auffallend ziegelrote Farbe sehr stark erhitzter Sole auf das Vorhandensein von α-Fe_2O_3 zurückzuführen ist (Heller[24])). Es erscheint auch durchaus möglich, daß bei der auffallend gelben Farbe von Solen, die durch thermisch beschleunigte Hydrolyse von $FeCl_3$ erhalten werden, die konsumptive Absorption eines kolloiden basischen Chlorids mitspielt. (Siehe dazu vor allem Boehm[103]); vgl. auch Schikorr[214]) und Malfitano[215])). Ebenso beeinflussen andere Eisenverbindungen, die in den üblich dargestellten Solen nicht vorkommen, die Solfarbe charakteristisch; Magnetit(Fe_3O_4)-Sole sind z. B. bläulichrot (Heller).

Einfluß der chemischen Natur und Konzentration der echt gelösten Stoffe: Die Solfarbe wird auch mitbestimmt von Natur und Konzentration der im Sol echt gelösten Stoffe. Da eine konzentrierte Ferrisalzlösung tiefrot, eine verdünnte gelb ist, wird ein Sol während der Dialyse schon wegen dieser quantitativen Änderung der wahren Absorption des echt Gelösten gelber. Kuriloff[69]) berichtet, daß ein Sol bei fortschreitendem HCl-Zusatz seine Farbe von rötlichgelb nach grün(?) änderte.

Einfluß der Teilchendispersität: Die Solfarbe ändert sich stark mit der Dispersität der Kolloidteilchen; allgemein gilt die Regel, daß sich mit wachsender Teilchengröße die Farbe nach Rot verschiebt. Unter der großen Menge des von Wo. Ostwald[58]) unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellten Materials fehlt zwar das Eisenoxydsol, doch hat man bei ihm die gleiche Erscheinung zu erwarten, sofern die Teilchen in ihrer Zahl, ihrer chemischen Zusammensetzung und Hydratation unverändert bleiben.

Als Grund dieser Farbveränderungen hat man wohl zwei gleichsinnig wirkende Momente zu unterscheiden, von denen das eine innerhalb, das andere jenseits des Rayleigh-Gebiets (wenn die Teilchen gegenüber der Wellenlänge nicht mehr vernachlässigbar klein sind) entscheidend sein dürfte. Innerhalb des Rayleigh-Gebiets wächst die Streuung reziprok zur 4. Potenz der Wellenlänge und proportional mit der 6. Potenz des Teilchendurchmessers. Diese starke Veränderung des konservativen Extinktionskoeffizienten mit der Wellenlänge muß dazu führen, daß mit der zunehmenden konservativen Absorption bei Teilchenvergrößerung immer längerwelliges Licht so geringe Austrittsintensität besitzt, daß es beim Farbeindruck keine Rolle mehr spielt. Hierbei ändert sich also die Farbe mit der Größe der Absorption. Das zweite Moment einer Farbveränderung ist die Verschiebung der Absorptionskurven nach längeren Wellen mit wachsender Teilchengröße jenseits des Rayleigh-Gebietes. Diese Erscheinung ist besonders eingehend nur für den Fall stark absorbierender metallischer Leiter studiert (vor allem durch Mie[216])). Bei den vergleichsweise schwach absorbierenden dielektrischen Eisenoxydsolteilchen (zur Theorie der Streuung dielektrischer Teilchen siehe besonders Blumer[217, 218]), Gans[219, 220]); s. auch die Untersuchungen von Caspersson[83, 84, 85]) an farblosen Solen) sind die Verhältnisse erscheinungsmäßig einfacher, da man von der konsumptiven Ab-

Literatur S. B 867.

sorption in erster Näherung hier ganz absehen kann. Die Verschiebung der Absorptionskurve geht hier darauf zurück, daß sich die Streuung außerhalb des Rayleigh-Gebiets nicht mehr für alle Wellenlängen in gleicher Weise mit dem Teilchendurchmesser ändert und insbesondere das mit fortschreitendem Teilchenwachstum eintretende Streuungsmaximum zuerst von den kürzesten Wellen durchlaufen wird. Derart tritt in der Absorptionskurve ein von Violett kommendes Maximum auf, das sich mit wachsendem Teilchendurchmesser nach Rot verschiebt. Sind die Teilchen schon so groß, daß die Streuung für alle Wellenlängen bereits ihr Maximum überschritten hat, so muß umgekehrt mit weiterem Teilchenwachstum infolge der wachsenden Durchsichtigkeit der Sole eine erneute Farbänderung, und zwar kontinuierlich von Rot über Gelbrot nach Weiß bei farblosem, bzw. von Rot nach Gelb bei eisensalzhaltigem Dispersionsmittel eintreten. Diese Farbänderung kann während des Ablaufs einer Koagulation stattfinden.

Einfluß der Teilchenzahl: Wegen der starken Wellenlängenabhängigkeit der Streuung muß, wie oben erwähnt, mit der Abnahme der vom Sol durchgelassenen Lichtmenge eine deutliche Farbverschiebung nach Rot eintreten. Daher erscheint ein Eisenoxydsol in dünner Schicht gelb, in dicker rot und ebenso ein verdünntes gelb und ein unverdünntes wesentlich röter. Eine Reihe experimenteller Beobachtungen über den Konzentrationseinfluß teilt Schaer[59, 60]) (daselbst viel ältere Literatur) sowie in neuerer Zeit vor allem Weiser[56, 57]) mit.

Einfluß der Hydratation: Auch die Hydratation der Eisenoxydsolteilchen dürfte bei der Solfarbe mitspielen. Es liegen darüber keine speziellen Versuche vor. Manche Beobachtungen (s. z. B. Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt[22])) dürften andeuten, daß mit abnehmender Hydratation die Farbe der Sole gelber wird. Jedenfalls ist es durchaus möglich, daß ihre Variabilität bei Eisenoxydsolen mit dazu führt, daß die Rotverschiebung der Farbe mit sinkender Dispersität nicht immer überzeugend zum Ausdruck kommt.

Farbänderung durch verschiedene Faktoren: Weiser[56]) findet bei HCl-Zusatz Gelberwerden der Sole. Dies kann offensichtlich auf einer Teilchenverkleinerung durch Peptisation, einer Verringerung der Teilchenzahl durch Auflösung, aber auch auf stärkerer Mitwirkung der konsumptiven Absorption sich bildender verdünnter $FeCl_3$-Lösung beruhen. (Über HCl-Einfluß s. auch Kuriloff[69])). Bei den Solen, die man durch Hydrolyse von Eisensalzlösungen erhält, kann die Farbe wegen der Unterschiede in der Teilchenzahl, der Teilchengröße und der Restmenge unhydrolysierter Lösung recht variabel sein. Schnelle Hydrolyse einer $FeCl_3$-Lösung durch siedendes Wasser liefert rotbraune, langsame Hydrolyse gelbe Sole (Weiser). Weiser[56]) fand folgende Solfarben, wenn man eine $FeCl_3$-Lösung zu Wasser von der Temperatur T schüttet, zum Kochen erhitzt und nach 5 Minuten langem Kochen das erhaltene Sol 2 Stunden lang stehen läßt.

T	Solfarbe	T	Solfarbe
10	ockergelb	73	braun
25	,,	84	rotbraun
60	gelbbraun	100	dunkelrotbraun

23. **Farbkraft der Eisenoxydsole.** Ebenso, wie viele andere kolloiddisperse Systeme, erscheinen auch Eisenoxydsole noch bei äußerst geringer Konzentration der dispersen Phase deutlich gefärbt. Svedberg[61]) verfolgte die Änderung dieser „Farbkraft" mit zunehmender Hydrolyse einer $FeCl_3$-Lösung im Konzentrationsbereich von 1×10^{-3} bis 1×10^{-7} Normalität (in bezug auf Fe_2O_3). Die Größe dieser Farbkraft wird definiert als der reziproke Grenzwert der „Konstanten" K des Beerschen Gesetzes: $\frac{1}{\lim K}$ (Konzentration in Normalitäten, Schichtdicke in Zentimetern gerechnet), bei dem gerade noch Absorption nachweisbar ist. Mit abnehmender Konzentration der unter Erhitzen auf 90° hydroly-

Literatur S. B 867.

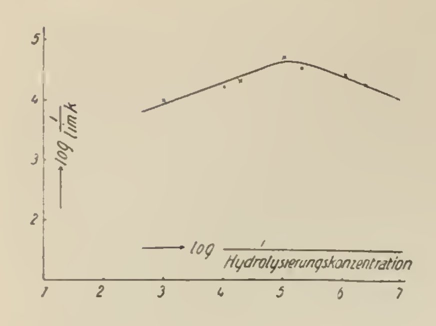


Fig. B 185. Farbkraft eines durch Hydrolyse von Eisenchloridlösung erhaltenen Sols. Nach Svedberg[61]).

sierten Lösungen durchläuft die Farbkraft ein Maximum (Fig. B 185). Den Anstieg in dieser Richtung führt Svedberg zurück auf Vermehrung der Teilchenzahl, den Abfall nach den verdünntesten Lösungen auf eine Volumverringerung der Teilchen bis zu amikronischen Dimensionen.

b. Gesamtabsorption

24. **Allgemeiner Verlauf der Absorptionskurve.** Der Charakter der Absorptionskurve hängt stark von der Teilchendispersität ab (vgl 22). Jedenfalls nimmt im allgemeinen die Absorption nach Violett hin stark zu. In Tab. 12 ist eine neuere Messung von Teorell[76]) an einem Handelsprodukt im Auszug wiedergegeben (Konzentration c: Masse pro Volumeinheit; Schichtdicke d in Millimetern; Extinktionskoeffizient pro Konzentrationseinheit). Bezüglich des Verlaufs der Absorptionskurve s. auch die in (25) erwähnten Arbeiten.

Tab. 12. Absorption eines Eisenoxydsols zwischen 4300 und 7200 Å bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken. Nach T. Teorell[76]) im Auszug.

c	d	Extinktionskoeffizient für Å						
		4300	4700	5000	5300	5700	6100	7200
1,0	2,5	—	—	—	(2,5)	0,769	0,377	0,131
0,5	2,5	—	—	—	2,78	0,827	0,383	0,129
0,1	2,5	—	11,3	8,55	2,38	0,938	0,414	—
0,04	5,0	17,9	11,1	8,51	3,13	1,00	—	—
0,01	20,0	15 8	10,4	8,35	3,24	0,965	—	—
0,005	20,0	17,6	11,2	8,90	3,52	(0,965)	—	—

25. **Vergleich der Absorptionskurven von Eisenoxydsolen und echten Eisensalzlösungen.** Die Absorptionskurven der Sole sind oft charakteristisch verschieden von denen der echten Lösungen, aus denen sie hergestellt werden. (Die Lösungen absorbieren nur konsumptiv; außerdem sind die Eisenverbindungen in ihnen chemisch verschieden von denen der Sole.) In Fig. B 186 sind z. B. eine konzentrierte unzersetzte und eine sehr verdünnte völlig hydrolysierte Eisenchloridlösung einandergegenübergestellt (Ewan[68])). Nach Ewan[67]) sind die Absorptionskurven solcher durch freiwillige Hydrolyse entstandenen Sole auch charakteristisch verschieden von denen der Sole, die durch Dialyse von Ferrichloridlösungen erhalten werden. Moore[66]) vergleicht die Absorp-

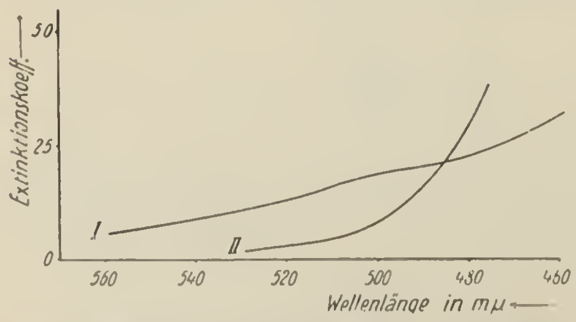


Fig. B 186. Absorptionskurven einer quantitativ in den Solzustand übergegangenen verdünnten Eisenchloridlösung (I) und einer praktisch kolloidfreien konzentrierten Eisenchloridlösung (II). Nach Ewan[67]).

Literatur S. B 867.

tionsspektren eines über 1 Monat dialysierten Grahamschen Sols und eines durch achttägige langsame Eisenchloridhydrolyse entstandenen Sols (s. auch Scarpa[99])). Bei der Kompliziertheit der Absorptionsphänomene lassen sich aber im allgemeinen aus solchen Vergleichen keine sicheren Rückschlüsse auf Unterschiede des chemischen Charakters der Teilchen verschiedener Sole ziehen.

26. **Verschiebung der Absorptionskurve mit Teilchengröße und -zahl.** Mit wachsender Teilchengröße ist nach (22) eine Rotverschiebung der Absorptionskurven zu erwarten; sie wurde an Fe_2O_3-Systemen (Suspensionen) zuerst beobachtet von Threlfall[169]) und Ehrenhaft[168]). Von genügender Teilchengröße ab muß dagegen eine allgemeine Aufhellung eintreten. Als Bestätigung hierfür diene ein Versuch von Jirgensons[64]). Er stellte ein Sol vor ein Spektroskop und beobachtete, wie sich die Wellenlänge, von der ab gerade noch Licht durchtrat, im Lauf einer Koagulation verschob. Die Grenze der sehr starken Absorption im Kurzwelligen wanderte zunächst nach Rot, späterhin wieder nach Blau. Systematische quantitative Versuche über die Verschiebung der Absorptionskurven mit der Teilchengröße bei Eisenoxydsolen fehlen noch.

27. **Messungen von Absorptionsänderungen** in Eisenoxydsolen sind eine sehr empfindliche Methode, um Solzustandsänderungen zu verfolgen, vor allem wegen der sehr starken Änderung der konservativen Absorption mit Teilchengröße und -zahl (s. 22). Kuriloff[69]) verfolgt die Zunahme der Absorption mit dem Solalter ($\lambda = 535\ m\mu$; König-Martens-Spektrophotometer). Diese ist am einfachsten mit einem Teilchenwachstum zu erklären. Auch durch Belichten nimmt die Absorption der Sole zu (Roy, Dhar[70])), was nach Heller[24]) auf eine Beschleunigung des natürlichen Teilchenwachstums zurückzuführen ist. Außer dieser irreversiblen Absorptionsverstärkung durch Licht gibt es eine reversible; solche beobachtet man in langsam hydrolysierenden Eisenchloridlösungen (Ritchie[80])). Hier ist der Grund eine reversible Erhöhung des Hydrolysegrades (reversible Änderung von Teilchenzahl und -größe), wie u. a. Leitfähigkeitsmessungen von Foussereau[208]) gezeigt haben. Solche reversiblen Effekte sind auch in schlecht dialysierten Grahamschen Solen zu erwarten (Heller[24])). Fig. B 187 zeigt die Zunahme der Absorption, die durch Koagulation eintritt (Teorell[71]), Pulfrich-Photometer; Schichtdicke 5 mm). Dieser Prozeß ist besonders eingehend quantitativ von Boutaric[65, 74, 75]) untersucht worden. Die photometrisch gemessene Opazität steigt bei Elektrolytzusatz zuerst sehr schnell und nähert sich dann langsam einem Maximalwert, der lange unverändert bestehen bleiben kann. Boutaric hält mit Recht die auf diesem Wege zu ermittelnden Koagulationswerte (-zeiten) für zuverlässiger als die nach üblichen Verfahren ermittelten Daten (s. insbesondere[75])); für Reihenversuche dürfte diese Arbeitsweise jedoch zu zeitraubend sein. Prakash[73]) verfolgte die Absorptionszunahme beim thixotropen Erstarren von Fe_2O_3-Solen.

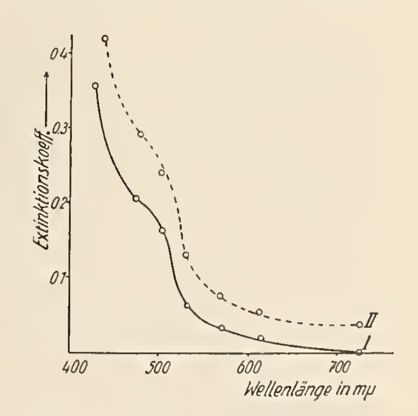


Fig. B 187. Absorptionsspektrum eines Eisenoxydsols vor (I) und nach (II) Flockung mit Natriumsulfatlösung. Nach Teorell[71]).

Zusatz einer starken Säure zu einem Eisenoxydsol führt wegen einer Teilchenpeptitation und -auflösung zu einer Verminderung der Absorption. Dies

Literatur S. B 867.

fand schon Ewan[68]) bei HCl-Zusatz zu einem durch Auflösen von Eisenhydroxyd in $FeCl_3$-Lösung hergestellten Sol (Tab. 13). Siehe auch Kuriloff[69]).

Tab. 13. Abnahme der Absorption eines Eisenoxydsols durch Zusatz von HCl. Nach Ewan[68]) im Auszug.

c Fe g-Mol/Liter	HCl/Fe in Äquivalenten	Extinktionskoeffizient für Å 4300	4400	4800	5200	5600
0,001995	0,7786	4,340	3,175	1,043	0,419	0,139
0,001279	4,64	—	1,495	0,298	0,130	0,122
0,0013	8,97	1,555	0,493	0,157	0,080	—

Der Einfluß einer Verdünnung kann recht vielfältig sein. Je nach den Umständen kann Abnahme der Teilchenzahl (Auflösung) oder Teilchenverkleinerung (Peptisation), aber auch Teilchenvergröberung (Aggregation) oder Teilchenneubildung (Hydrolysenfortschritt) stattfinden. Nur bei Verdünnen eisensalzfreier und sehr stabiler Sole (etwa genügend dialysierter Grahamsole) wird der molare Extinktionskoeffizient sich relativ wenig ändern. Über den Verdünnungseinfluß bei einem Grahamsol s. Moore[66]), Teorell (Tab. 12), bei einem Péan de St.-Gilles-Sol s. Scarpa[63]), bei hydrolysierenden $FeCl_3$-Lösungen s. Ewan[68]); besonders bei diesen kann die Wirkung einer Verdünnung recht stark sein.

Nicht nur der molare, sondern auch der gemessene Extinktionskoeffizient ist nach Verdünnung größer. Dieser Verdünnungseffekt ist die Folge einer Neubildung disperser Phase und eines Teilchenwachstums durch Hydrolysenfortschritt bei Verringerung der Lösungskonzentration. Dieser besondere Verdünnungseffekt wird nicht zu beobachten sein, wenn die zu verdünnende Lösung schon quantitativ hydrolysiert ist. Über weitere Absorptionsänderungen unter den verschiedensten Umständen in solchen hydrolysierenden Lösungen sind späterhin noch eine große Reihe von Arbeiten ausgeführt worden, die bereits anderweitig (Bd. IV, 3, 2, B 137, 187) behandelt sind. Da es sich jedoch um hier unmittelbar interessierende Effekte partiell kolloider Eisenoxydsysteme handelt, sei wenigstens auch hier auf die Literatur hingewiesen: Lemoine[170]), A. Müller[172]), Moore[171]), Anderson[173]), Dreisch[174]), Jones, Anderson[175]), Byk, Jaffe[176]), Droßbach[177]), Houstoun[178]), Houstoun, Cochrane[179]), Houstoun[180]), Bohnson, Robertson[77]), Antony, Giglio[78]), Pickering[79]).

28. **Zur Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes.** Das Beer-Lambertsche Gesetz, daß die Absorption für ein konstantes Produkt aus Schichtdicke und Menge absorbierender Substanz konstant ist,

$$K = AC$$

(K = Extinktionskoeffizient, C = absorbierende Substanzmenge, A = eine Konstante), kann streng genommen auf Eisenoxydsole wie kolloide Lösungen überhaupt nicht anwendbar sein. Für die Gültigkeit wäre hier die zusätzliche Voraussetzung nötig, daß der molare konservative Absorptionskoeffizient nicht von der Konzentration abhängt. Dies kann nur der Fall sein, wenn die Zahl n und Größe d der streuenden Teilchen unverändert bleibt. (Für die konsumptive Absorption in Eisenoxydsolen darf man wohl annehmen, daß das Beer-Lambertsche Gesetz unter den bekannten stets erforderlichen Voraussetzungen immer gültig ist.) Das Beer-Lambertsche Gesetz muß also für den Fall kolloider Lösungen die Form

$$K = AC_{n,\,d\ \text{konst.}}$$

annehmen, wenn seine Prüfung sinnvoll sein soll.

Streng genommen sind die beiden Voraussetzungen (mit Ausnahme vielleicht von sehr stabilen Metallsolen) in kolloiden Lösungen, insbesondere bei Eisenoxydsolen, niemals

Literatur S. B 867.

erfüllt. Angenäherte Gültigkeit ist bei an Eisensalz armen sehr stabilen Grahamschen Solen vorhanden, wie die Versuche von Moore[66]), (Verdünnung eines über 1 Monat dialysierten Grahamschen Sols), von Teorell[76]) und Tab. 12 und schließlich von Lange[72]) (Mercksches Sol) zeigen.

III. Lichtstreuung

29. ***Definitionen.*** Als gestreutes Licht (Streustrahlung, Tyndallicht) wird derjenige Teil des Primärlichts bezeichnet, der beim Auftreffen auf materielle Teilchen in seiner Schwingungsform verändert werden kann und dessen Fortpflanzung nach Passieren der Partikeln im Gegensatz zu reflektiertem Licht unter sämtlichen Winkeln zur ursprünglichen Fortpflanzungsrichtung erfolgt. Den makroskopischen Gesamteffekt solcher Lichtveränderung in einem Eisenoxydsol, dessen formanisotrope Teilchen nicht in ausgezeichneter Richtung orientiert sind, bezeichnen wir als Streuung, den Elementarprozeß an einem einzelnen Kolloidteilchen als Beugung*). Ebenso werden später Gesamteffekte in Solen, deren Teilchen orientiert sind, ebenfalls als Beugung bezeichnet.

a) Gesamtstreuung in Solen

30. **Subjektive und objektive Trübheit.** Die Folge der Lichtstreuung ist der optische Inhomogenitätseffekt einer Trübheit (Streuungstrübheit, s. auch (40)) der Eisenoxydsole. Man muß eine Durchsichtstrübheit und eine Aufsichtstrübheit unterscheiden. Beim Trübheitseindruck in der Durchsicht spielt die mit der Primärlichtintensität wachsende Menge unverändert durchtretenden Lichts eine wesentliche Rolle. Ihre Zunahme vermindert den Trübheitseindruck. Bei der Aufsicht, bei der das an einer kolloiddispersen Fläche gestreute (in diesem Fall spricht man auch von diffuser Reflexion) und das am Glas reflektierte Licht ins Auge gelangt, ist der Trübheitseindruck quantitativ weit weniger vom unveränderten Primärlicht abhängig. Hier nimmt der Trübheitseindruck mit der Lichtintensität zu.

Eine einwandfreie Trübheitsbeobachtung liegt jedenfalls nur dann vor, wenn das im Innern des Sols in einem ausgeblendeten Bereich auftretende Streulicht aus einer Richtung beobachtet wird, in der das Primärlicht weder direkt noch durch Reflexion in die Beobachtungsrichtung gelangt (Beobachtung des Tyndallkegels). Vergleicht man derart die Trübheit verschiedener Sole unter genau gleichen Bedingungen, so sind relative vergleichende Trübungsschätzungen möglich. Von solchen ist in (31) die Rede. Absolute Trübungsmessungen liegen vor, wenn nicht subjektive Trübungsgrade verglichen werden, sondern das Verhältnis von Streulicht- zu Primärlichtintensität für eine bestimmte Beobachtungsrichtung gemessen wird. Dazu muß die Intensität sowie die spektrale Verteilung des Primärlichts am Beobachtungspunkt (bzw. am ersten Beobachtungspunkt) im Sol bekannt sein. Außerdem muß eine weitere Gesamtabsorption vom Beobachtungspunkt bis zum Instrumentsobjektiv praktisch vermieden bzw. rechnerisch eliminiert werden können. Insbesondere die zu beobachtende spektrale Verteilung der Trübung ist von diesen Faktoren abhängig. (S. hierzu Katsurai[95])).

Für relative Trübungsmessungen (32) ist ausreichend, wenn die Versuchsbedingungen gleichbleiben. Als Maß der Trübung kann hierbei ein Trübheitsvergleich mit einem Standardtrübkörper vorgenommen werden.

31. **Vergleichende Trübungsschätzungen.** Die ersten systematischen Tyndallbeobachtungen an Eisenoxydsolen führten Linder, Picton[86]) aus (vgl. auch Spring[182])). In einem durch Auflösen von Ferrihydroxyd in $FeCl_3$-Lösung her-

*) Zur Unterscheidung dieser Beugung, bei der das Licht mit den materiellen Teilchen in Wechselwirkung tritt, von der auch Lichtbeugung genannten Erscheinung einer Lichtausbreitung hinter einem Spalt in einer Kugelwelle, bei der keinerlei Einwirkung der materiellen Blendenteilchen auf das Licht vorliegt, schlug Zocher[181]) vor, die Tyndallbeugung als Lichtsplitterung, die andere Erscheinung als Lichtbeschränkung zu bezeichnen.

Literatur S. B 867.

gestellten Sol verstärkte sich der Tyndall durch Dialyse. Die Ursache ist ein Teilchenwachstum (Heller[24]). HCl-Zusatz schwächte das Tyndallicht oder brachte es zum völligen Verschwinden (Teilchenauflösung). Kuriloff[69]) führte ganz analoge Versuche durch, bestimmte außerdem gleichzeitig die Absorption. Er fand ein natürlich beschleunigtes Verschwinden des Tyndalls beim Erwärmen nach HCl-Zusatz. Gatterer[87]) zeigte an Hand eindrucksvoller Photographien des Tyndallkegels, daß bei der Konzentrierung eines Péan de Saint-Gillesschen Sols durch Eindampfen der Tyndall viel schwächer ist, wenn im Vakuum statt bei Atmosphärendruck verdampft wird. Eine deutliche Tyndallverstärkung ist auch im Laufe natürlicher Solalterung zu beobachten (Heller). Über die allgemein geläufigen Tyndallveränderungen bei Koagulation, Zentrifugation usw. scheint eine Literaturangabe unnötig.

32. **Relative Trübungsmessungen.** Katsurai[94]) verfolgte nephelometrisch den Einfluß von NaCl, $BaCl_2$ und $AlCl_3$ auf die Trübung einer $FeCl_3$-Lösung (Erhitzen des Gemisches im Autoklaven auf über 100°). Gemäß Fig. B188 sinkt die Trübung in der Richtung: reine Eisensalzlösung $\rightarrow +$ NaCl $\rightarrow +$ $BaCl_2$ $\rightarrow +$ $AlCl_3$. Die angegebenen Trübungswerte beziehen sich auf einen Vergleich mit einem Standardtrübkörper. (Siehe dazu Teorell[96])). Katsurai[95]) maß auch quantitativ die starke Änderung des Trübungsspektrums (bei relativen Trübungsmessungen) mit der Solkonzentration.



Fig. B 188. Änderung der Trübung mit der Konzentration einer im Autoklaven mit und ohne Salzzusatz heißhydrolysierten Eisenchloridlösung. Nach Katsurai[94])

△: $FeCl_3$; × $FeCl_3$ + NaCl; ● $FeCl_3$ + $BaCl_2$; ○: $FeCl_3$ + $AlCl_3$.

b) Lichtbeugung an einzelnen Kolloidteilchen

33. *Azimuteffekt formanisotroper Teilchen.* Bei kugeligen Solteilchen ist die Intensität des Streulichts senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahls unabhängig von dessen Richtung. Nichtkugelige Solteilchen senden das Maximum von Streulicht aus, wenn ihre längste Achse ⊥ zum Primärstrahl steht (bezüglich Einzelheiten vgl. 63). In der Gesamtstreuung der Sole kommen diese Unterschiede nicht zum Ausdruck, da man den Integraleffekt aus sämtlichen Teilchenorientierungen beobachtet. Bei der Einzelbeobachtung der Teilchen im Ultramikroskop tritt dagegen notwendigerweise ein Aufblitzen der Teilchen auf, wenn sie die günstige Stellung einnehmen (Azimuteffekt).

34. *Methodische Anwendung des Azimuteffekts.* Der Azimuteffekt wurde zuerst von Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt[22]) beobachtet, von Szegvari[185]) systematisch untersucht und von ihm auch als weiterer Beweis für die von Diesselhorst, Freundlich[53]) bereits auf methodisch ähnlichem Wege festgestellte Formanisotropie der Eisenoxydsolteilchen angegeben[186]). Freundlich, Kroch[187]) beobachteten in mechanisch koagulierten Eisenoxyd-

solen nicht nur außerordentliche Verstärkung des Tyndalls, sondern auch eine Verstärkung des Funkelphänomens (ultramikroskopischer Nachweis starker Länglichkeit dieser Aggregate). Schließlich sei die Anwendung des Azimuteffekts bei Zochers Untersuchungen[106]) über die Struktur der Eisenoxydsoltaktoide erwähnt.

35. *Anwendung des allgemeinen Tyndalleffekts im Ultramikroskop.* Bachmann[184]) verfolgte in einer 0,0005 n-Eisenchloridlösung die Änderung der Tyndalleffekte der Einzelteilchen nach Zugabe von HCl (Auflösung) (ähnliche Versuche von Kuriloff[69])) und nach Zugabe von NaCl-Lösung (Aggregation). (Siehe auch Vorländer[183])). Scarpa[99]) beobachtete, daß die ultramikroskopische Auflösbarkeit der Teilchen größer ist, wenn die Sole erhitzt wurden (wohl wegen Abnahme der Hydratation). Auch Heterodispersität von Solen kann ultramikroskopisch zum Ausdruck kommen.

Cotton, Mouton[14]) beobachteten außerordentliche Verstärkung des Beugungslichts der Einzelteilchen beim Übergang von der obersten zur tiefsten Solzone eines geschichteten Eisenoxydsols. (Wegen weiterer ultramikroskopischer Studien dieser Verfasser siehe [188, 191])). Man kann auch aus dem Tyndall der einzelnen Teilchen ihre Zahl im untersuchten Querschnitt und damit im ganzen Sol festzustellen suchen (Wintgen, Biltz[90]), Kühnl, Pauli[89]), Wintgen, Kühn[91])). Allerdings haben hierbei Eisenoxydsole den Nachteil, daß sie oft ultramikroskopisch sehr schwer auflösbar sind. Zu Tyndall im Ultramikroskop siehe noch Dumanski[88]).

c) Qualität des Tyndallichts

36. **Polarisation.** Die Schwingungsform des Streulichts ist gegenüber der des auf die Teilchen auftreffenden Primärstrahls mindestens zum Teil verändert. Beleuchtet man mit natürlichem Licht, so erhält man in der Streustrahlung auch linearpolarisiertes Licht. Während bei kugeligen Teilchen, die gegenüber der Wellenlänge vernachlässigbar klein sind, das unter 90° zur Primärstrahlrichtung beobachtete Streulicht quantitativ linearpolarisiert ist*), beobachtet man bei größeren und ganz besonders bei nichtkugeligen Teilchen in dieser Richtung nur in beschränktem Maße Polarisation. Das Tyndallicht der Eisenoxydsole ist also teilweise polarisiert. Die Tatsache der Polarisation stellten bei diesen Solen zuerst Linder, Picton[86]) fest. (Ihre Angabe völliger Polarisation dürfte auf einem Irrtum beruhen.) Auf die Polarisation weist noch Quinke[48]) hin. Bachmann[184]) beobachtete sie im Tyndall der Einzelteilchen im Ultramikroskop.

37. **Depolarisation** nennt man die Unvollkommenheit der linearen Polarisation des natürlichen Lichtes bei der Überführung in Streulicht. (Bei linear polarisiertem Primärlicht ist Depolarisation die auf gleiche Ursache zurückgehende teilweise Entpolarisierung, Überführung in natürliches Licht, die (nur) bei der Streuung an nichtkugeligen Teilchen auftritt und unabhängig von ihrer Größe ist.) Die Größe der Depolarisation drückt man allgemein durch den „Depolarisationsgrad" $\Theta = J_2/(J_1 - J_2)$ aus. J_1 ist die Intensität des Lichts ⊥ zu der von Primärstrahl- und Beobachtungsrichtung gegebenen Ebene*); J_2 bezeichnet die Intensität des Lichts, dessen Vektor normal zum Vektor von J_1 steht. Der Depolarisationsgrad Θ ist also Null bei vollkommener Linearpolarisation und J_2 (= J/2 der Gesamtintensität des Streulichts) im (nicht vorkommenden) Falle gänzlich fehlender Polarisation. Da die Depolarisation mit wachsender Teilchenkonzentration infolge zunehmender gegenseitiger Störung der einzelnen Teilchenfelder zunimmt, gibt man auch einen konzentrationsunabhängigen Depolarisationsgrad Θ_0 an, der sich auf unendliche Verdünnung des Sols bezieht. Θ_0 ist also ein unabhängiges relatives Maß für die Formanisotropie der Teilchen.

In Tab. 14 sind Messungen von Lange[92]) mitgeteilt, wonach Θ_0 für das untersuchte Sol merklich von 0 abweicht, also nichtkugelige Teilchen vorliegen.

---

*) Der elektrische Vektor des polarisierten Streulichts steht ⊥ zur Ebene durch Primärstrahl- und Beobachtungsrichtung (Einfallsebene).

Literatur S. B 867.

Tab. 14. Depolarisation eines Merckschen Eisenoxydsols bei verschiedenen Konzentrationen (6000 Å) nach B. Lange[92]).

g Fe_2O_3/100 cm³	Θ	$Θ_0$	g Fe_2O_3/100 cm³	Θ	$Θ_0$
0,29	0,0455	0,0398	1,16	0,0613	0,0395
0,58	0,0511	0,0400	2,33	0,0882	0,0363

Lange[92]) hat auch an einem Sol Θ für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Außerdem ist noch eine Arbeit von V. Petrescu[93]) zu erwähnen, in der vor allem eine Änderung des Depolarisationsgrades mit dem Solalter behauptet wird.

IV. Makroskopische Inhomogenitätseffekte

38. **Definition.** Als makroskopischen optischen Inhomogenitätseffekt bezeichnen wir jede mit unbewaffnetem Auge in ihrer Ausdehnung abgrenzbare optische Ungleichwertigkeit verschiedener Solpartien. Damit ist die Unterscheidung gegenüber dem Azimuteffekt und der Streuungstrübheit gegeben.

39. **Schlieren.** In einem ungleichmäßig strömenden Eisenoxydsol, dessen formanisotrope Teilchen bereits genügend groß sind, um sich in der Strömung zu orientieren, treten Schlieren („Beugungsschlieren"*)) auf. Sie wurden zuerst von Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt[22]) in einem sehr alten Sol beobachtet. In den Solen, die durch langsame $FeCl_3$-Hydrolyse entstehen, können sie bei geeigneter Ausgangskonzentration schon nach wenigen Wochen auftreten (Heller). Freundlich, Loebmann[201]) finden sie auch bei mechanisch koagulierten Eisenoxydsolen. Daß sie sich auch intermediär bei einer langsamen Elektrolytkoagulation zeigen, beobachtete Heller (noch unveröffentlicht). Es kann sich bei den Schlieren bei genügender Größe der Teilchen auch um Reflexionserscheinungen an ungleichmäßig orientierten Einzelpartikeln handeln (Reflexionsschlieren). Diese treten auf in sehr stark mechanisch koagulierten und besonders in ausgefrorenen Solen (Heller[24])), wo die Einzelteilchen bereits nahezu mikroskopisch groß sein können. Solche Schlieren zeichnen sich durch auffallenden Seidenglanz aus. Schlierenbildung ist ebenfalls (aber zunächst nur) ein Hinweis auf Formanisotropie der Teilchen. Die stellenweise zu findende Auffassung, daß Schlieren bei Aggregaten außerdem innere Anisotropie, eine geordnete Primärteilchenlagerung anzeigen, ist nicht erlaubt. Man kann z. B. die Aggregate in völlig isotropen Niederschlägen, wie sie bei rascher Zugabe eines Überschusses von $(NH_4)_2CO_3$ zu $FeCl_3$-Lösung entstehen, durch genügend starkes Schütteln der Suspension ausreichend deformieren, daß deutliche Schlieren auftreten, ohne daß ein Anisotropieeffekt bei Orientierung der Partikeln zu erhalten ist (Heller, unveröffentlicht). Bei schlierenden Primärteilchen ist dagegen der Schluß auf innere Anisotropie erlaubt.

40. **Makroskopische Inhomogenitätstrübheit.** Weitgehend koagulierte Eisenoxydsole zeigen eine Durchsichtstrübheit, die von der Streuungstrübheit in der Durchsicht insofern verschieden ist, als sie bei Steigerung der Primärlichtintensität nicht geringer, sondern umgekehrt auffälliger erscheint. Hier ist die Ursache das Vorhandensein makroskopisch großer Teilchenverbände, die Licht reflektieren und stark absorbieren.

---

*) Sie sind zu unterscheiden von den „Brechungsschlieren" durch Ungleichwertigkeiten der Brechung in Flüssigkeiten bzw. Lösungen vorübergehend ungleichmäßiger Dichte (Kristallauflösung; Erwärmen).

Literatur S. B 867.

V. Beugung von Röntgenstrahlen

41. **Debye-Scherrer-Diagramme.** Böhm[103]) (vgl. auch [104])) untersuchte als erster Eisenoxydsole röntgenographisch. In jungen Solen konnte er keine oder nur sehr verwaschene Interferenzen erhalten, alte oder mehrere Stunden gekochte Sole lieferten dagegen gute Debye-Scherrer-Aufnahmen. In Fig. B 189 ist eine Boehmsche Aufnahme an einem über 20 Jahre alten Sol wiedergegeben.

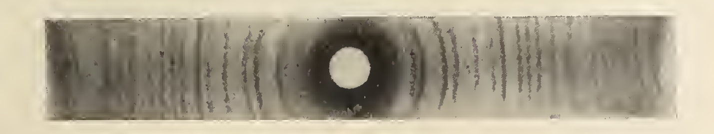


Fig. B 189. Debye-Scherrer-Diagramm eines über 20 Jahre alten Grahamschen Sols. Nach Boehm [103])

Boehm schließt aus den Aufnahmen seiner Grahamschen Sole, daß in diesen zwei kristallisierte Eisenverbindungen, α-Fe OOH, und kolloide basische Chloride vorkommen können. Zum gleichen Ergebnis gelangte neuerdings Heller[24]) auf Grund magnetooptischer Untersuchungen (siehe 46δ)). Heller, Kratky (noch unveröffentlicht) stellten neuerdings ausgedehnte Versuche über den Einfluß von Herstellungs- und Behandlungsweise von Eisenoxydsolen auf Natur und Größe der kolloiden Kristalle an. Unter anderem wiesen sie nach, daß man unter bestimmten Bedingungen auch durch langsame Hydrolyse von Eisenchloridlösungen bei Zimmertemperatur ziemlich rasch wohlausgebildete kolloide Kristalle erhalten kann. Fig. B 190.



Fig. B 190. Debye-Scherrer-Diagramm des Taktosols eines durch langsame Eisenchloridhydrolyse entstandenen Eisenoxydsols. (Nach Heller, Kratky; unveröffentlicht.)

B. Sole mit orientierten Kolloidteilchen (Anisotrope Sole)

42. *Orientierungsmöglichkeiten der Eisenoxydsolteilchen.* Man kann die anisotropen Kolloidteilchen eines Eisenoxydsols im magnetischen (I), im elektrischen Feld (II), sowie mechanisch beim Strömenlassen des Sols (III) in einer ausgezeichneten Richtung orientieren. Schließlich gibt es eine freiwillige Teilchenorientierung in den Taktoiden der Taktosole (IV).

43. *Optische Effekte anisotroper Eisenoxydsole bei verschiedenen Versuchsanordnungen*

Die in anisotropen Eisenoxydsolen beobachtbaren optischen Effekte sind recht vielfältig. Erstes Unterteilungsprinzip zu der in (42) gegebenen Grundeinteilung: a) Richtung des ankommenden Lichtstrahls ⊥ (Transversaleffekte)*)

*) Mit Rücksicht auf die einfache Einordnung der Beugungserscheinungen wird diese Definition gewählt.

Literatur S. B 867.

oder b) $\parallel$ (Longitudinaleffekte) zur ausgezeichneten Richtung im anisotropen Sol (Richtung der orientierenden Kraft; im folgenden der Kürze halber als „ausgezeichnete Systemachse" bezeichnet). Für Messung von Brechungs- und Absorptionseffekten ist dabei die Beobachtungsrichtung im allgemeinen gegeben ($\parallel$ zur Primärstrahlrichtung). Für Messung von Beugungseffekten ist dies nicht der Fall, so daß hierbei methodisch noch eine weitere Variable möglich ist. (Beobachtet man in der Ebene $\perp$ zum Primärstrahl $\perp$ und $\parallel$ zur ausgezeichneten Systemachse, so erhält man zwei in der Intensität verschiedene Tyndalleffekte, deren Differenz ein Maß des „Dityndallismus" ist). Auf die geometrische Festlegung der Grundversuchsbedingungen folgt als nächstes Unterteilungsprinzip die Art der zu beobachtenden Effekte: Effekte der Lichtbrechung, Lichtschwächung und Lichtbeugung.

Weitere Variationsmöglichkeiten der Methodik (unter denen wir nur die herausgreifen, die beim Eisenoxydsol zu besprechen sind): Man kann mit natürlichem oder polarisiertem Licht arbeiten. Bei Anwendung natürlichen Lichts kann man Anisotropieeffekte erhalten, sofern der Lichtstrahl das Sol nicht parallel oder senkrecht zur Systemachse durchsetzt. Man erhält dann Aufspaltung des Lichtstrahls in ordentlichen und außerordentlichen Strahl von verschiedener Färbung bzw. Intensität: Doppelbrechung und Doppelschwächung, zu der Dichroismus (Doppelabsorption) und Doppelbeugung beitragen. Das von beiden Lichtwegen aus nach gleicher Richtung ausgestrahlte Tyndallicht ist verschieden stark (Dityndallismus). Bei Parallel- oder Senkrechtinzidenz erhält man dagegen einfache Brechung, Schwächung und einfachen Tyndall.

Bei Anwendung polarisierten Lichts sind drei in Frage kommende Möglichkeiten gegeben: Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors $\parallel$ (1) oder $\perp$ (2) oder unter 45° (3) zur ausgezeichneten Systemachse. Als Transversaleffekte erhält man für (1) und (2) einfache Brechung*), Schwächung (wahre Absorption und Beugung)*), für (3) ergibt sich Doppelbrechung**) (verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit der beiden Komponenten des polarisierten Lichtstrahls) und Doppelschwächung**) (verschiedene Schwächung der Amplituden der beiden Komponenten des polarisierten Lichtstrahls). Als Longitudinaleffekt beobachtet man im polarisierten Licht bei beliebiger Stellung des elektrischen Vektors die Erscheinungen, die an einer $\perp$ zur optischen Achse geschnittenen optisch einachsigen Kristallplatte auftreten (Achsenkreuz im konvergenten Licht), und zwar bei allen Grundanordnungen von (42) mit Ausnahme der magnetischen Anordnung. Bei dieser erhält man als Longitudinaleffekte, ebenfalls bei beliebiger Ausgangsstellung des elektrischen Vektors, zirkulare Doppelbrechung und zirkulare Doppelschwächung.

Schließlich ist in allen bisher genannten Fällen die Anwendung monochromatischen oder weißen Lichts möglich.

Die jeweiligen Versuchsbedingungen werden schlagwortartig angeführt. Bei polarisiertem Licht ist die Richtung des elektrischen Vektors zur ausgezeichneten Systemachse in Klammern angegeben.

---

*) Aus der Differenz des Brechungsindex (Absorptionskoeffizienten) $\parallel$ und $\perp$ zur ausgezeichneten Systemachse kann man in direkter Weise die Doppelbrechung (Doppelschwächung) bestimmen.

**) Diese Effekte können solche der inneren Anisotropie oder der Formanisotropie der Teilchen sein, z. B. Eigendoppelbrechung, Formdoppelbrechung.

Literatur S. B 867.

I. Magnetooptische Anisotropie

a) Transversaleffekte (Majorana-Phänomen)

Effekte der Lichtbrechung

44. *Unpolarisiert, monochromatisch; Doppelbrechung*

Cotton, Mouton[14]) spalten (Verwendung eines Hohlprismas als Küvette) einen unpolarisierten monochromatischen Lichtstrahl in ordentlichen und außerordentlichen Strahl auf. Aus der Verschiebung der beiden Strahlen gegenüber dem ursprünglichen einfachen bei nicht erregtem Magnetfeld könnte man die Doppelbrechung bestimmen. Diese Methode der Messung würde nicht sehr empfindlich und insbesondere bei schwachdoppelbrechenden Solen nicht anwendbar sein. (Siehe auch 51). Jedoch in den Fällen, wo sie angewandt werden kann, liefert sie Resultate, die die polarimetrischen Messungen (46) nicht zu geben vermögen, da sie direkt die beiden Brechungsindizes $n \parallel$ und $n \perp$ zur ausgezeichneten Systemachse zu ermitteln erlaubt, während die polarimetrischen Messungen nur die Differenz $n \parallel - n \perp$ angeben können. Derart fanden Cotton, Mouton für das von ihnen studierte sehr aktive Sol experimentell die Beziehung

$$n \parallel - n = 2 (n \perp - n).$$

Bekanntlich gelangt Langevin[210]), siehe (59), später theoretisch zur gleichen Beziehung, die er als allgemeingültig ansieht für die Anisotropieeffekte, die durch eine Orientierung von Teilchen nach ausgezeichneter Richtung hervorgerufen werden.

45. *Polarisiert* (45°), *weiß*; *Doppelbrechung*

Majorana[9]) wendete bei Doppelbrechungen von mehreren Wellenlängen (große Schichtdicke bei sehr „aktivem" Sol) an Stelle eines Kompensators ein Spektroskop (zwischen Analysator und Auge) an, um die Doppelbrechung zu messen. Bei dieser sehr einfachen Methode (weißes Licht, gekreuzte Nicols) wird lediglich die Wellenlänge festgestellt, die bei bestimmter Feldstärke im Spektrum ausgelöscht ist bzw. umgekehrt die Feldstärke, bei der eine bestimmte Wellenlänge gerade ausgelöscht wird. Analoge qualitative Versuche führten Cotton, Mouton[14]) aus.

46. ***Polarisiert*** (45°), ***monochromatisch; Doppelbrechung (konstantes Feld)***

Die Literatur über die magnetische Doppelbrechung, die unter diesen Bedingungen gemessen wurde, ist außerordentlich reich an Ergebnissen. Deshalb können hier nur relativ wenige Gesichtspunkte berücksichtigt werden.

46α. *Grundsätzliche Natur des Effekts*

Die transversale magnetische Doppelbrechung wurde von Majorana entdeckt und bereits sehr eingehend untersucht [7, 8, 9, 12, 25, 35, 36, 37, 38, 40]). Er erkannte ihre Ursache noch nicht, hielt sie vielmehr für den von W. Voigt[26]) vorausgesehenen und erst später von Cotton, Mouton[27]) aufgefundenen, dem elektrooptischen Kerreffekt analogen magnetooptischen Effekt. Erst Schmauß[13, 23]) erkannte, daß die Anisotropie auf eine Orientierung von Kolloidteilchen zurückgeht. Der entscheidende Versuch war das Auftreten starker Effektträgheit und Effektverminderung nach Zähigkeitserhöhung der Eisenoxydsole durch Gelatinezusatz. Gleichzeitig beobachtete auch Ewell[3]) Effektver-

Literatur S. B 867.

ringerung bei Gelatine- oder Glyzerinzusatz. Schmauß sah die Doppelbrechung als Formdoppelbrechung innerlich isotroper Teilchen an. Erst Cotton, Mouton[14, 4, 5]) kamen zu der grundsätzlich wichtigen Erkenntnis, daß auch eine Eigendoppelbrechung zu berücksichtigen sein dürfte, die Teilchen also kristallin sein könnten. Diese Auffassung wurde von Gans, Isnardi[18]) 10 Jahre später durch wichtige Gründe bekräftigt und nach den Ergebnissen methodisch anders gerichteter Arbeiten von Freundlich[22 46, 47]) und Zocher[51, 106]) endgültig als richtig erkannt.

46β. *Qualitative und quantitative Veränderlichkeit des Effekts*

Die magnetische Doppelbrechung erwies sich qualitativ und quantitativ als sehr veränderlich. Wie schon Majorana feststellte, kann sie positiv und negativ sowie positiv-negativ sein, d. h. mit wachsender Feldstärke ihr Vorzeichen umkehren. (Als positiv bezeichnet man die Doppelbrechung dann, wenn der in Richtung der ausgezeichneten Systemachse schwingende, außerordentliche Strahl der stärker gebrochene, der sich langsamer fortpflanzende ist). Der Effekt kann außerordentlich groß sein [spezifische Phasenverzögerung (0,1% Fe; 1 cm Schichtdicke) von mehr als 1 Wellenlänge], aber auch ganz fehlen. So findet Du Pré Denning[15, 16]) in 80 Solen keine nennenswerte Doppelbrechung. Neben einer Fülle undurchsichtiger Erscheinungen ergaben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1. Die Doppelbrechung ist in alten Solen im allgemeinen größer als in jungen (sie schien aber bei beliebig alten Solen jeden der 3 Vorzeichentypen aufweisen zu können). 2. Sie nimmt von den oberen Schichten eines heterodispersen Sols nach den unteren hin zu, und zwar wächst in dieser Richtung die positive Doppelbrechung bevorzugt (Cotton, Mouton[14]), Tieri[30, 41])). 3. Vorübergehende Temperaturerhöhung führt in einem negativdoppelbrechenden Sol zu (reversibler) Vorzeichenumkehr (Ewell[3]), Schmauss[28]), Tieri[30]), Gans, Isnardi[18])). 4. Längeres Erhitzen der Sole verändert die Effekte irreversibel und verstärkt sie im allgemeinen sehr. Hierbei sind gleichzeitig irreversible Vorzeichenänderungen in jeder Richtung möglich (Cotton, Mouton[14]), Tieri[17])). 5. Säure- und Salzzusatz kann die Effekte ebenfalls vergrößern, aber auch vernichten (Schmauss[28]), Tieri[17])). 6. Durch Vermischen positiver (positivdoppelbrechender) und negativer Sole werden die Effekte herabgesetzt, bei entsprechendem Mischungsverhältnis werden die Sole isotrop (Ewell[3])). Bemerkungen über die transversale magnetische Doppelbrechung finden sich noch bei Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt[22]), wo erstmalig auf den ursächlichen Zusammenhang (Orientierung von Kolloidteilchen) dieses und des auf anderem Wege in Eisenoxydsolen erhaltenen Anisotropieeffekts (Strömungsdoppelbrechung, elektrische Doppelbrechung) hingewiesen wird. Siehe außerdem noch eine kurze Bemerkung bei Björnståhl[42]) und auch (46δ).

46γ. *Frühere Erklärungsversuche der Veränderlichkeit.*

Soweit Deutungsversuche in der früheren Literatur vorliegen, befassen sie sich mit der Erklärung der in (46β) an 1., 2. und 3. Stelle erwähnten Erscheinungen. Die erste Deutung der 3 Vorzeichentypen (A. Schmauss) nimmt an, daß stets nur eine einzige Sorte innerlich isotroper, länglicher Teilchen vorliegt, die mit steigender Feldstärke ihre Orientierung von der Parallelstellung zu den Kraftlinien in die Senkrechte zu wechseln vermögen. Mit steigender Temperatur sollte ein „Umklappen" im umgekehrten Sinne möglich sein. Diese Umorientierung sollte durch entscheidende Unterschiede in der Feld- bzw. Temperaturabhängig-

Literatur S. B 867.

keit der Suszeptibilität der Teilchen und des Dispersionsmittels möglich werden. Die suspendierten Teilchen sollten dadurch gegenüber dem Dispersionsmittel einmal paramagnetisch, einmal diamagnetisch sein. Diese Auffassung erwies sich als unhaltbar auf Grund der Versuche von Cotton, Mouton[14]), sowie Gans, Isnardi[18]). Cotton, Mouton rechnen mit zwei in der Anisotropie vollkommen verschiedenen Teilchensorten, von denen die eine positive, die andere negative Doppelbrechung ergibt. Beide sollten sich auch in der Dispersität unterscheiden, und zwar sah man die positiven als grobkörnig, die negativen als klein an. Eine Mischung beider in einem Sol sollte positiv-negative Doppelbrechung geben, da die Effekte der groben mit steigender Feldstärke Sättigung erreichen könnten, die der feinen jedoch noch nicht. Diese Auffassung ließ eine Reihe von Erscheinungen befriedigend verstehen. Jedoch konnte sie nichts über den Grund der Temperaturveränderlichkeit der Effekte aussagen. (Eine diesbezügliche zusätzliche Hypothese von Tieri[30]), daß die feinen negativen Teilchen durch thermische Dilatation groß und dadurch positiv werden, war von vornherein unbefriedigend.) Die Erklärung von Cotton, Mouton stand aber im Widerspruch zu manchen anderen Erscheinungen, z. B., daß sehr feinteilige Sole auch positive, sehr grobteilige auch negative Effekte aufweisen können, ferner, daß bei einer starken Teilchenvergröberung durch Erhitzen positive in negative Doppelbrechung übergehen kann.

46 δ. *Neuere Auffassungen und ihre Prüfung.*

Eine neue, ausgedehnte Untersuchung aller hierher gehörigen Erscheinungen (Heller, Zocher[23]), Heller[24, 164])) führte zu einer Auffassung, die versucht, sie in ihrer Gesamtheit zu deuten. Aus der Reihe neu aufgefundener Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen werden hier nur die erwähnt, die zur Besprechung der neuen Auffassung unbedingt nötig erscheinen. Es wird festgestellt, daß eine Vorzeichenverschiedenheit zunächst einmal auf verschiedene chemische Natur der Teilchen zurückgehen kann. α-Fe_2O_3-Teilchen ergeben*) immer positive Doppelbrechung. Sie stehen mit der Längsachse parallel zu den Kraftlinien. Kolloide basische Salze sind ebenfalls*) stets und unveränderlich positivdoppelbrechend. α-Fe_2O_3-Sole erreichen stets mit steigender Feldstärke ausgesprochene Effektsättigung und zeigen außerdem bei genügender Teilchengröße schon im remanenten Feld bedeutende Effekte. Dagegen folgt selbst in sehr grobteiligen Solen basischer Salze die Doppelbrechung stets dem Gesetz $\delta = k\mathfrak{H}^2$ (δ = Phasenverzögerung, $\mathfrak{H}$ = Feldstärke in Oerst., k = Konstante) und tritt niemals schon im remanenten Feld auf. Einen dritten Typ stellen die α-FeOOH-Sole dar. Diese können positive, negative und auch positiv-negative Doppelbrechung besitzen. Positiv doppelbrechende Goethitteilchen stehen mit der längsten Achse parallel zu den Kraftlinien, wie aus einer Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung hervorging (siehe 61), negativdoppelbrechende orientieren sich senkrecht dazu. Folgende Annahmen werden gemacht: Die Parallelorientierung erfolgt auf Grund der Form, die Senkrechtorientierung auf Grund der inneren Anisotropie. Eine Umorientierung aus der Parallel- in die Senkrechtstellung findet statt, wenn durch genügende Abnahme des Formfaktors (Längs- zu Querausdehnung) das Drehmoment infolge der inneren Anisotropie überwiegt. Verschlechtert sich die innere Anisotropie bei konstanter Formanisotropie, oder verschlechtert sie sich bei Abnahme beider relativ stärker als die Formanisotropie, so tritt umgekehrt ein Umklappen senkrecht orientierter Teilchen in die

*) Bei kolloider Dispersität.

Literatur S. B 867.

Parallellage ein. Einige neue Gesetzmäßigkeiten, die diese Auffassung der Goethiteffekte zu stützen scheinen: Goethitsole sind zuerst immer positiv, nach genügend langer Alterung immer negativ doppelbrechend. Die Umorientierung der Teilchen mit der Zeit wird damit erklärt, daß einerseits die innere Anisotropie der Primärteilchen bei konstanter Temperatur unveränderlich bleibe, die Formanisotropie sich aber mit dem Teilchenwachstum verringere. Feinteilige Sole werden rascher negativ als grobteilige, was darauf zurückgeführt wird, daß (bei gleichem Ausgangsformfaktor) grobe Teilchen mehr Substanz anlagern müssen als feine, um kritische Verschlechterung des Formfaktors zu erreichen. Bei gleicher absoluter Wachstumsgeschwindigkeit erfordert dies mehr Zeit. Für die Feldfunktion der Doppelbrechung des Goethits ergibt sich, daß bei kleinen Teilchen, gleichgültig, ob sie positiv- oder negativdoppelbrechend sind, das Gesetz $\delta = k\mathfrak{H}^2$ erfüllt ist, während grobe Teilchen in beiden Fällen mit wachsender Feldstärke eine Sättigungskurve ergeben. Dies hat zur Folge, daß der zeitliche Übergang positiver in negative Doppelbrechung bei homodispersen Solen intermediär über das Stadium einer Solisotropie bei allen Feldern führt (Fig. B 191). In heterodispersen Solen sind die groben Teilchen aus obengenanntem Grunde immer positiver als die gleichzeitig vorhandenen feinen Teilchen. (Dies führt zu der bereits früher bekannten bevorzugten Zunahme positiver Doppelbrechung in heterodispersen Solen mit der Schichttiefe). Außerdem sind sie wegen ihrer geringeren Brownschen Bewegung leichter orientierbar (größere Neigung zu einer Sättigungskurve) als die feinen negativeren Teilchen. Dies führt bei den heterodispersen Solen zu ungleicher Kompensation positiver und negativer Effekte bei verschiedenen Feldern und damit zum zeitlichen Zwischenstadium positiv-negativer Doppelbrechung (Fig. B 192). Bei einer Teilchenaggregation ist außer der Formanisotropie auch die innere Anisotropie veränderlich. Sie nehmen in jedem Fall beide ab. Aber Geschwindigkeit und Grad der Verschlechterung beider können sehr verschieden sein. Bei schneller Elektrolytkoagulation verschwinden beide völlig, was Isotropie des Sols zur Folge hat. Bei sehr langsamer Elektrolytkoagulation werden die Teilchen recht bald elliptisch oder gar annähernd kugelig, wie das rasche Verschwinden der Strömungsdoppelbrechung andeutet (s. 61). Trotzdem können noch starke magnetooptische Effekte auftreten. Hierbei ist also die Formverschlechterung relativ weit stärker als die der inneren Anisotropie.

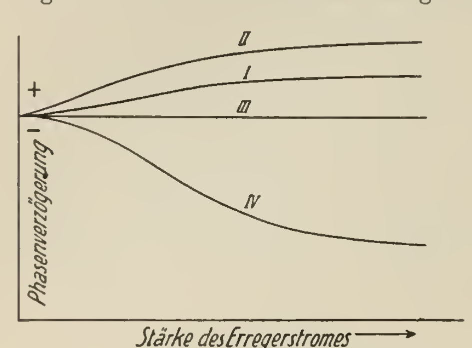


Fig. B 191. Änderung der transversalen magnetischen Doppelbrechung mit der Feldstärke in homodispersen Goethitsolen bei verschiedenem Alter. Nach Heller[24]).
I → IV fortschreitendes Solalter.

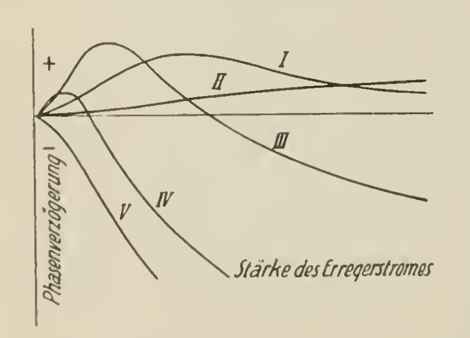


Fig. B 192. Änderung der transversalen magnetischen Doppelbrechung mit der Feldstärke in heterodispersen Goethitsolen bei verschiedenem Solalter. Nach Heller, Zocher[23]).
I → V fortschreitendes Solalter.

Literatur S. B 867.

Daraus versteht sich die starke Bevorzugung der negativen Effekte im Rahmen der Gesamtänderung bei solcher Koagulation. Umgekehrt ist es bei der mechanischen Koagulation, bei der man überwiegend eine ausgeprägte Bevorzugung der positiven Effekte findet (Fig. B 193). Hier bleibt die Formanisotropie nachweislich auf jeden Fall sehr gut erhalten (s. auch 61 und 39). Sie spielt also für die Orientierung sowie auch für die optischen Effekte (Formdoppelbrechung) hier eine beachtliche Rolle. Für die Verschiebung des Inversionspunktes nach kleineren Feldern sind mehrere Gründe maßgebend, vor allem die Gesamtverschiebung aller Effekte nach kleineren Feldern als Folge der besonderen Grobteiligkeit mechanisch koagulierter Sole (Leichtorientierbarkeit der Teilchen). Bei geeignet geleiteter Koagulation durch Ausfrieren der Goethitsole entstehen innerlich völlig isotrope Geltäfelchen. Diese können sich nur auf Grund der Form orientieren und nur Formdoppelbrechung ergeben. Tatsächlich erhält man in solchen Systemen schwache positive Doppelbrechung, gleichgültig, welches das Vorzeichen vor der Koagulation war.

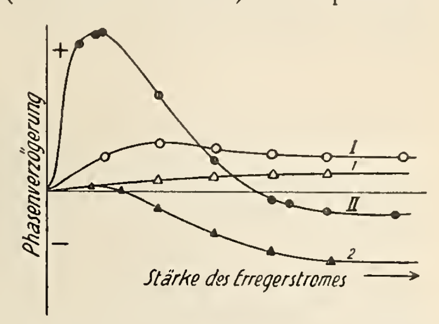


Fig. B 193. Änderung der transversalen magnetischen Doppelbrechung von Goethitsolen durch mechanische Koagulation (I → II) und durch Elektrolytkoagulation (1 → 2). Nach Heller, Zocher[23]).

Eine Reihe weiterer Effektveränderungen (durch Dialyse, Verdünnung, Belichtung, Säurezusatz usw.) läßt sich im Rahmen der genannten Vorstellungen leicht erklären. Die Doppelbrechungsveränderung negativ → positiv mit steigender Temperatur wird auf eine Abnahme der inneren Anisotropie der Teilchen in dieser Richtung zurückgeführt. Da die Form unverändert bleibt, tritt bei bestimmter Temperatur Umklappen der Teilchen ein. Da die mit der Temperatur zunehmende Brownsche Bewegung alle Teilchen zu desorientieren versucht, muß ein Effektmaximum bei bestimmter Temperatur eintreten, wenn keine senkrecht orientierten Teilchen mehr vorhanden sind. In der Tat tritt bei genügend hoher Temperatur (bzw. in genügend jungen Solen bei gewöhnlicher Temperatur) mit Temperatursteigerung Wiederabnahme der positiven Doppelbrechung ein. Eine schematische Darstellung der Verhältnisse gibt Fig. B 194. Bezüglich der quantitativen Verhältnisse spielt natürlich in allen Bereichen der Temperaturvariation der Effekte sowohl die Veränderung der inneren Anisotropie (Aeolotropie und optische Anisotropie) als auch die der Brownschen Bewegung eine Rolle. Sind derart bei Goethitsolen allein die Erscheinungen schon recht verwickelt, so werden sie es noch mehr, wenn ein Sol ein Gemisch von zwei oder drei der betrachteten kolloiden Eisenverbindungen enthält (z. B. Grahamsche Sole) oder wenn durch irgendwelche Maßnahmen ein Gemisch erzeugt oder in seiner quantitativen Verteilung geändert wird (z. B. durch Erhitzen der Sole). Auch in diesen besonders verwickelten Fällen liefert

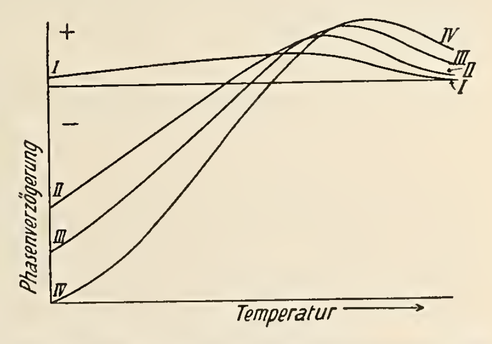


Fig. B 194. Änderung der transversalen magnetischen Doppelbrechung eines sehr alten Goethitsols mit der Temperatur (schematisch). Nach Heller[24]).
I—IV steigende Feldstärke.

Literatur S. B 867.

eine Berücksichtigung aller in Frage kommenden Momente in jedem Einzelfall eine plausible Erklärung oft widerspruchsvoll scheinender Effektänderungen. Ebenso wie die Doppelbrechung selbst ist auch ihre Dispersion allgemein sehr veränderlich. Es ist noch zu erwähnen, daß aus gewissen quantitativen Effektänderungen Schlüsse auf Teilchenauflösbarkeit beim Verdünnen von Solen (besonders stark bei basischen Salzen) sowie auf teilweise Elastizität der Sole gezogen worden sind.

47. *Polarisiert* (45°); *monochromatisch, Doppelbrechung (Wechselfeld)*

Eine Reihe von Untersuchungen (Majorana[11]), Ewell[3]), Corbino[20, 21, 32]), Tieri[19])) befaßt sich mit der transversalen magnetischen Doppelbrechung im Wechselfeld. Das Untersuchungsziel war in allen Fällen der Nachweis und die Messung der Effektträgheit. Majorana hatte (Anwendung der von Abraham und Lemoine beschriebenen Methode[189])) noch keine Trägheit feststellen können. Jedoch gelang dies Corbino. Allerdings stellte sie sich als sehr klein heraus. Negativ doppelbrechende Teilchen vermochten Wechselfeldern mit einer Verzögerung von 0,00005 sec. zu folgen. Gleichzeitig fand Tieri die interessante und nach dem in (46δ) Ausgeführten verständliche Erscheinung, daß in Oszillationsfeldern von 17×10^7 Perioden Sole, die im gewöhnlichen Feld positiv-negative Doppelbrechung aufwiesen, nur noch negative Effekte gaben. Aber auch die negativen Teilchen vermochten bei dieser Periodenzahl nicht mehr vollständig dem Wechselfeld zu folgen. Über Orientierungsgeschwindigkeit, ihre Verminderung durch Solelastizität und über Effekte scheinbarer Orientierungsträgheit infolge Teilchendiffusion (im zeitlich konstanten Feld) siehe noch Heller, Zocher[23]).

Effekte der konsumptiven Lichtabsorption

48. *Polarisiert* (45°); *monochromatisch*; *Dichroismus*

Der Dichroismus läßt sich im Prinzip bei anisotropen Eisenoxydsolen ebensowenig gesondert untersuchen wie die konsumptive Absorption in isotropen Eisenoxydsolen. Jedoch ist die Möglichkeit einer weitgehenden Trennung insofern hier unverhältnismäßig größer, als Effektunterschiede gemessen werden. Bei relativ hochdispersen Systemen ist wegen der Kleinheit der Beugung die Differenz der Beugung ∥ und ⊥ zur ausgezeichneten Systemachse schon hinreichend klein, um eine Dichroismusmessung nicht mehr stark zu verfälschen. (Ähnlich ist es mit der Elimination des Dichroismus bei Doppelbeugungsmessungen durch Auswahl eines geeigneten Spektralbereichs, vgl. (53).) In diesem Fall findet man (Heller[24])), daß der Dichroismus in Goethitsolen mindestens mehr als 100 mal kleiner ist als die Doppelbrechung (bei 620 mμ). Nach kürzeren Wellen hin nimmt er zu.

Effekte der Lichtbeugung

(Beobachtung ⊥ Primärstrahl)

49. *Beobachtung* ⊥ *oder* ∥ *zur ausgezeichneten Systemachse*; *unpolarisiert*; *weiß oder monochromatisch*; *Dityndallismus*

Unter den zahlreichen noch nicht realisierten Kombinationsmöglichkeiten der Untersuchung transversaler Effekte sei auf eine hingewiesen, die deshalb besonders wichtig scheint, weil sie die einzige direkte Methode einer Messung der

Literatur S. B 867.

transversalen magnetischen Doppelbeugung (des Dityndallismus) ist. Man mißt unter den angegebenen Bedingungen einmal das senkrecht zur Systemachse, einmal das parallel dazu (durch durchbohrte Polschuhe hindurch) ausgestrahlte Tyndallicht. Es läßt sich weißes oder monochromatisches natürliches Licht anwenden. Über hinreichend genaue indirekte Doppelbeugungsmessungen siehe (53).

50. *Beobachtung unter* 45⁰ *zur ausgezeichneten Systemachse. Polarisiert* (45⁰); *weiß oder monochromatisch* (*Schmauss-Effekt*)

Einen interessanten Versuch beschreibt Schmauss[13]) [28]). Beobachtet man unter den genannten Bedingungen ein Sol, dessen Doppelbrechung mehrere Wellenlängen beträgt, so erscheint das Sol normal zum Primärstrahl (bei monochromatischem Licht) von schwarzen oder (bei weißem Licht) von farbigen Streifen durchsetzt, die sich mit steigender Feldstärke nähern. Dies kommt daher, daß die Intensität des beobachteten Tyndallichts sich mit der hier beim Durchtritt durch das Sol sich fortlaufend ändernden Schwingungsform des polarisierten Primärstrahls ändert. Es sei auf die etwas eigenartige Möglichkeit hingewiesen, die sich hier offenbar bietet, die transversale magnetische Doppelbrechung sowie ihre Dispersion senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl aus der Intensitätsverteilung des Tyndallichtes zu bestimmen.

Gesamteffekt aus konsumptiver und konservativer Absorption

(Beobachtung || Primärstrahl)

51. *Unpolarisiert*; *weiß oder monochromatisch*; *Schwächung*; *Doppelschwächung*

Unter den in (44) beschriebenen Versuchsbedingungen beobachteten Cotton, Mouton[14]) die verschiedene Intensität des ordentlichen und außerordentlichen Strahls. Versuche in unpolarisiertem, weißem Licht (ohne prismatische Solküvette) führte auch schon Majorana[9]) aus, der hierbei vor allem die Unterschiede der Lichtintensität vor und nach dem Feldeinschalten photometrisch bestimmte.

52. *Polarisiert* (|| *oder* ⊥); *weiß oder monochromatisch*; *Schwächung*; *Doppelschwächung*

Heller, Zocher (unveröffentlicht) beobachten in positiv-negativem Sol beim Feldeinschalten im Gebiet positiver Doppelbrechung Verdunkelung, im Gebiet negativer Doppelbrechung Aufhellung, wenn der elektrische Vektor parallel zu den Kraftlinien schwingt. Dies dürfte eine Folge verschiedener Intensität der Beugung sein und ebenfalls beweisen, daß die Längsachsen der positiv doppelbrechenden Teilchen parallel, die der negativ doppelbrechenden senkrecht zu den Kraftlinien stehen. Verdreht man den Polarisator um 90⁰, so sind die beobachteten Effekte umgekehrt. Analoge Versuche führte schon Majorana[9]) aus. Er fand (im Gebiet negativer Doppelbrechung beim Maximalfeld von 18000 Oe.) Erhöhung der Lichtintensität gegenüber unerregtem Feld aufs 2,74-fache, wenn der elektrische Vektor parallel zur ausgezeichneten Systemachse schwang, und Verminderung aufs 0,54-fache, wenn er senkrecht zu ihr stand.

53. *Polarisiert* (45⁰); *monochromatisch; Doppelschwächung* (*Doppelbeugung*)

Über den derart gemessenen komplexen Effekt aus Dichroismus und Doppelbeugung liegt eine Reihe von Untersuchungen vor von Majorana[7, 10, 39]) und Cotton, Mouton[14]). Er wird in diesen Arbeiten als Dichroismus bezeichnet (bzw. bei Majorana, der diesen Effekt noch vor der Doppelbrechung entdeckte,

Literatur S. B 867.

als bimagnetische Rotation) und auch als solcher aufgefaßt, was zu einigen Trugschlüssen führte. Erst Zocher[192]) machte auf die wahre Natur des Effekts aufmerksam. In neuerlichen systematischen Untersuchungen (Heller, Zocher[23]), Heller[24, 164])), wurde zur Vereinfachung der Verhältnisse bei einer Wellenlänge gearbeitet, bei der die Absorption gering ist und damit der Dichroismus praktisch ausfällt. Es handelte sich also weitestgehend um eine Untersuchung der Doppelbeugung. Die Doppelbeugung ist bei Aggregaten im allgemeinen größer als bei Primärteilchen. Bemerkenswert groß ist sie jedoch auch bei den Primärteilchen der Sole, die durch langsame Hydrolyse entstehen, insbesondere wenn diese Taktoide enthalten. Unter den Aggregaten sind diejenigen am „aktivsten", die im Verlaufe mechanischer Koagulation entstehen. Je nach dem Verhältnis von innerer und äußerer Anisotropie ist die vornehmlich auf die Formanisotropie zurückgehende Doppelbeugung kleiner oder größer als die Doppelbrechung. Das Verhältnis von Doppelbrechung zu Doppelbeugung ändert sich ferner stark 1. mit der Wellenlänge, 2. mit der Teilchengröße, 3. mit der Feldstärke, da die zuerst orientierten Teilchen die gröberen sind. Denn die Doppelbeugung ändert sich wie die einfache Beugung stark mit der Teilchengröße. Sie durchläuft ein Maximum bei einer Teilchengröße, bei der auch annähernd das Maximum der Beugung auftritt. Die Doppelbeugung erreicht im Spektrum ein Maximum, wenn die Doppelbrechung ihr Vorzeichen umkehrt. Dies ist analog der Zocherschen Regel [208a, 209]), daß der Dichroismus bei der Inversion der Doppelbrechung maximal ist. Im übrigen sei auf eine spezielle Behandlung des Doppelbeugungseffekts in einer Darstellung von Heller[164]) verwiesen.

b) Longitudinaleffekte (Cotton-Mouton-Phänomen)

54. *Polarisiert; elektrischer Vektor in beliebiger Senkrechten zur Fortpflanzungsrichtung; monochromatisch, Doppelbrechung*

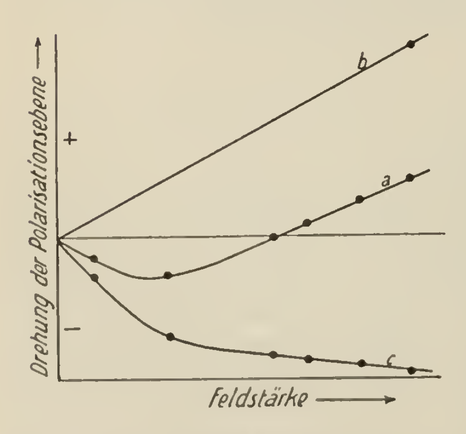


Fig. B 195. Änderung der longitudinalen magnetischen Doppelbrechung eines alten Eisenoxydsols mit steigender Feldstärke. Nach Cotton, Mouton[97]).

a: beobachtete Gesamtdrehung der Polarisationsebene.
b: Drehung durch den Faradayeffekt der Glasküvette.
c: Drehung durch longitudinale Doppelbrechung des Eisenoxydsols.

Die longitudinale magnetische Doppelbrechung (zirkulare Doppelbrechung) wurde zuerst von Cotton, Mouton[97, 98]) beobachtet. Die Phasenverzögerung durch Doppelbrechung äußert sich hier im Gegensatz zur transversalen (linearen) Doppelbrechung (wo sie zu einer Veränderung der Schwingungsform des polarisierten Lichts führt) in einer Drehung der Polarisationsebene. In den Meßresultaten sind außer dem Effekt der zirkularen Doppelbrechung des Sols, die auf die disperse Phase zurückgeht, noch enthalten: der Faradayeffekt des Dispersionsmittels sowie der Faradayeffekt der durchstrahlten Teile der Glasküvette. In Fig. B 195 bedeuten: a die beobachtete Drehung, b den darin enthaltenen Faradayeffekt der Glasküvette, c die wahre zirkulare Doppelbrechung (in der auch der nicht eingezeichnete Faradayeffekt des Dispersionsmittels eliminiert ist). Cotton, Mouton fanden die zirkulare Doppelbrechung stets negativ. Das Verdetsche Gesetz (Proportionalität zwischen Feld-

Literatur S. B 867.

stärke und Drehung) ist nicht erfüllt. Die Abstufung der Effekte in zwei verglichenen Solen kann bei der Zirkulardoppelbrechung quantitativ weitgehend anders sein als bei der Lineardoppelbrechung. Ebenso wie die lineare Doppelbrechung ist auch die zirkulare sehr abhängig von Herstellungs- und Behandlungsweise der Sole. Dieser Punkt wurde besonders von Scarpa[99]) untersucht; sein Vergleich von 18 Solen ergab, daß sie dann relativ groß ist, wenn die Sole durch Hydrolyse in der Hitze gewonnen wurden, sich verstärkt, wenn beliebige Sole erhitzt werden und sich durch Dialyse der Sole verringert. Zu erwähnen dürften noch folgende Arbeiten über den Faradayeffekt (s. S. A. 205) in $FeCl_3$-Lösungen sein: [193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200]). Je nach dem Grad der Hydrolyse wird der Faradayeffekt in diesen Fällen mehr oder weniger durch das Cotton-Mouton-Phänomen verändert sein.

55. *Beobachtung || Primärstrahl; unpolarisiert, weiß, Schwächung und Doppelschwächung*

Majorana[9]) beobachtet unter diesen Bedingungen die Lichtintensitätsänderung bei Einschalten des Feldes in einem Sol, das transversal positiv-negative Doppelbrechung gab. Der Versuch entspricht den transversal zu den Kraftlinien ausgeführten, die unter (51) betrachtet wurden. Im Feldgebiet, in dem transversal positive Doppelbrechung auftrat, findet er longitudinal Intensitätserhöhung, im Feldgebiet negativer Lineardoppelbrechung longitudinal Intensitätsschwächung. Die Intensitätsänderung, die man vor allem als Beugungseffekt aufzufassen hat, ist also in beiden Fällen komplementär zu der in transversaler Richtung. Intensitätsänderung im Gebiet negativer Doppelbrechung nach Magneterregung gegenüber Ausgangsintensität 1 im isotropen Sol: transversal 1,62, longitudinal 0,56.

56. *Beobachtung || Primärstrahl; polarisiert, elektrischer Vektor in beliebiger Normalen zur Fortpflanzungsrichtung, Doppelschwächung (Magnetooptischer Cottoneffekt)*

Die longitudinale magnetische Doppelschwächung polarisierten Lichts, die sich in einer Änderung der Schwingungsform des Lichts äußert, wurde von Cotton, Mouton[97]) entdeckt und bisher nur von ihnen [98]) untersucht. Sie war in jedem Fall recht gering und stets negativ. Am stärksten (über 1^0) war sie in einem lange und stark erhitzten Sol.

57. *Beobachtung ⊥ Primärstrahl, polarisiert*

Derartige Versuche wurden noch nicht ausgeführt, obwohl sie besonderes Interesse verdienen dürften.

Anwendungen der magnetooptischen Effekte

58. *Physikalische Anwendungen*: Corbino[33, 34]) benutzte ein stark doppelbrechendes Sol zur Feststellung der Kraftlinientopographie in homogenen und inhomogenen Magnetfeldern. Tieri[29]) (s. auch [41])) bestimmt aus der Veränderung der transversalen Doppelbrechung mit der Schichttiefe in einem heterodispersen Sol die Loschmidtsche Zahl (s. jedoch bzgl. dieses Versuchs Heller[164])).

Chemische Anwendungen: Freundlich, Tamchyna, Zocher[50]) bemerken, daß die transversale Doppelbrechung unter Umständen zu einem empfindlichen Nachweis von Eisen benutzt werden kann, nachdem es bei hoher Aktivität der

Literatur S. B 867.

Sole möglich ist (Heller [24])) noch die Anwesenheit von $7,4 \times 10^{-10}$ g Fe (0,3 cmm) magnetooptisch zu erkennen.

Kolloid-physikalische und kolloid-chemische Anwendungen: Heller (noch unveröffentlicht) untersucht mit Hilfe transversaler Doppelbrechung und Doppelbeugung die Kinetik verschiedenster Koagulationsprozesse und die Form und Struktur der unter den verschiedensten Bedingungen sich bildenden Aggregate.

Theorie der magnetooptischen Anisotropie

59. Bezüglich der Theorie der magnetooptischen Effekte müssen wir uns darauf beschränken, auf die Literatur hinzuweisen. In den wesentlichen Punkten hat sich bisher auf jeden Fall die Langevinsche Orientierungstheorie, besonders in ihrer neueren Vervollkommnung, als geeignete Grundlage erwiesen. (Larmor [211]), Langevin [210]), Born [212]), Gans [213]), Pontremoli [1, 2])).

II. Elektrooptische Anisotropie (Diesselhorst-Freundlich-Phänomen)

Elektrische Doppelbrechung

60. Das elektrooptische Analogon zum Majorana-Phänomen wurde erst ziemlich spät (1915) und zwar von Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt [22]) aufgefunden. Eingehendere quantitative Versuche fehlen hier noch völlig. Genannte Autoren benutzten Gleichstrom (220 Volt) sowie Wechselstrom von 100000 Schwingungen/Sekunde (Poulsensche Bogenlampe). Im Gleichstromfeld waren die Effekte wesentlich größer als im Wechselfeld, was der quantitativen Verschiedenheit der Erscheinungen im zeitlich konstanten gegenüber einem oszillierenden magnetischen Feld entspricht.

III. Strömungsanisotropie

a) Transversaleffekte

61. Die Strömungsanisotropie von Eisenoxydsolen ist zwar ebenso lange bekannt wie die magnetooptische, aber ihre Natur (Orientierung von Kolloidteilchen) wurde ebenfalls erst von Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt [22]) erkannt.

Die früheren Autoren faßten den Effekt ausschließlich als Spannungsdoppelbrechung auf, wie sie in homogenen elastischen Medien auftritt. G. Quincke [48]) beobachtete den Effekt wohl zuerst bei raschem Verschieben eines Deckglases gegen einen Objektträger, auf dem sich Eisenoxydsol befand. Junge Sole blieben dabei isotrop, alte ergaben dagegen schon bei geringer Drehgeschwindigkeit Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nicols [49]). Auch Cotton, Mouton [14]) beobachten Doppelbrechung, wenn unter dem Polarisationsmikroskop ein Deckglas gegen den Objektträger, auf dem sich ein lange erhitztes Eisenoxydsol befand, verschoben wurde.

Ganz unzweideutig ist die Natur des Effekts jedoch erst in der von Tieri [45]) gewählten Versuchsanordnung. Er ließ ein 10 Jahre altes Sol unter Druck aus einer Kapillaren in einen Behälter einfließen und photographierte bei gekreuzten Nicols die an der Kapillarenmündung auftretenden Doppelbrechungseffekte. Außerdem führte er Versuche bei umgekehrter Strömungsrichtung aus, wenn das Sol aus dem Behälter in die Kapillaren eingepreßt (gesaugt) wurde. Fig. B 196 (Teilfigur 1 zeigt besonders schön die vollkommene Radialanordnung der Teilchen beim Einsaugen an). Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt [22]) sowie Diesselhorst, Freundlich [46]), s. auch Freundlich [47]), untersuchten

Literatur S. B 867.

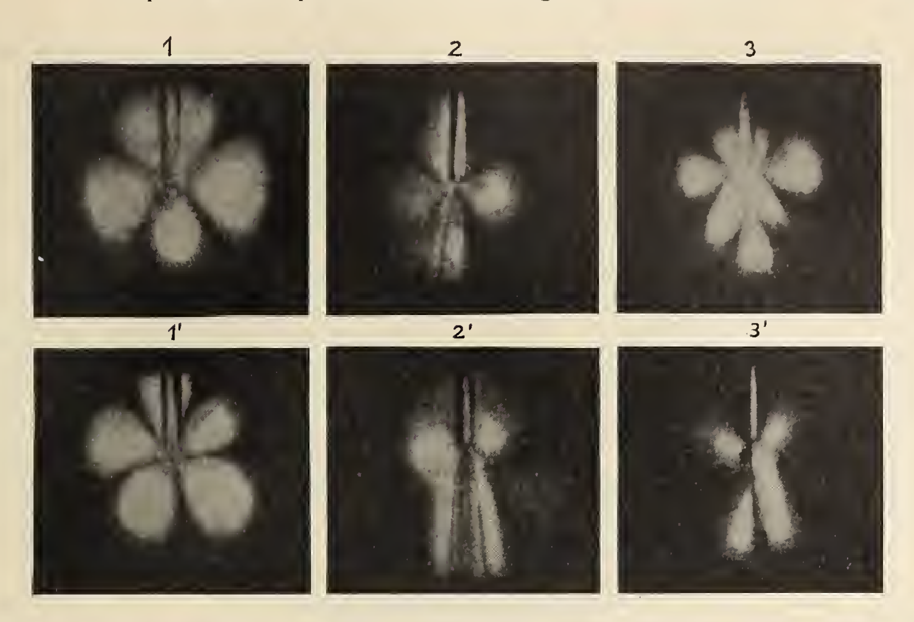


Fig. B 196. Strömungsdoppelbrechung eines alten Eisenoxydsols beim Ausspritzen oder Ansaugen durch eine Kapillare zwischen gekreuzten Nicols. Nach Tieri[45]). Strömungsrichtung in der Papierebene; Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahls ⊥ zur Papierebene; bei 1, 2, 3 elektrischer Vektor unter 45° zur Strömungsrichtung; 1: Einfluß in die Kapillare; 2: Ausfluß aus der Kapillare; beidemal unter einer Druckdifferenz von 70 mm Hg; 3. Ausfluß bei 5 mm Druckdifferenz. 1', 2', 3': elektrischer Vektor um 45° verdreht; sonstige Bedingungen entsprechen denen von 1, 2, 3.

die transversale Strömungsdoppelbrechung sowie die Strömungsdoppelschwächung unter verschiedensten Bedingungen: 1. Fließen des Sols durch ein rechteckiges Rohr, elektrischer Vektor ⊥, || und unter 45° zur ausgezeichneten Systemachse; 2. Fließen des Sols durch ein primatisches Rohr, ein Versuch, der methodisch mit dem Versuch von Cotton, Mouton im transversalen Magnetfeld [(44) und (51)] übereinstimmt. Jedoch war die Strömungsdoppelbrechung nicht hinreichend, um zur völligen Aufspaltung des Lichtstrahls in ordentlichen und außerordentlichen Strahl zu führen. Es trat lediglich Verbreiterung des Strahls ein. 3. Einfaches Umrühren des Sols zwischen gekreuzten Nicols. Diese letzte Methode, die „Wirbelmethode", wurde später von Zocher[51]) vervollkommnet.

Systematische quantitative Versuche liegen bisher beim Eisenoxydsol noch nicht vor. Tieri[45]) gibt an, daß in einem sehr alten Sol bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 cm · sec^{-1} eine Phasenverzögerung von 1 Wellenlänge auftrat. Freundlich, Tamchyna, Zocher[50]) berichten, daß in einem sehr alten, sehr aktiven Sol ein Effekt noch bis zu einer Verdünnung von 1 : 100000 qualitativ nachweisbar war. Versuche über die schätzungsweise Größe und Größenveränderung der Doppelbrechung mit dem Solalter und bei Koagulationen wurden von Heller[24]) an einer Reihe verschieden hergestellter bzw. verschieden alter Sole ausgeführt. Dazu diente eine qualitativ sehr empfindliche Mikromethode, bei der das Sol aus enger Kapillare rasch in eine etwa 1 mm hohe Flüssigkeitsschicht zwischen 2 Glasplatten ausgespritzt wurde. (Später verwandt und abgebildet in der Untersuchung von Freundlich, Tamchyna, Zocher[50])). Danach ist im allgemeinen bei allen nach verschiedensten Methoden hergestellten jüngeren Eisenoxydsolen die Strömungsdoppelbrechung sehr ge-

Literatur S. B 867.

ring, was schon Diesselhorst, Freundlich bei ihren Solen bemerkten. Mit dem Solalter verstärkt sie sich wesentlich, die Phasenverzögerung erreicht aber erst bei jahrzehntealten Solen Werte von mehr als $^1/_2$ Wellenlänge (Auftreten von Interferenzfarben beim Fließen zwischen gekreuzten Nicols in weißem Licht). Auch durch mechanische Koagulation tritt erhebliche Verstärkung der Effekte ein, was schon Freundlich, Loebmann[201]) bemerkten. Bei langsamer Elektrolytkoagulation durchläuft sie ein zeitliches Maximum und sinkt mit steigendem Elektrolytgehalt (beides noch unveröffentlicht), was mit den quantitativen Ergebnissen von Freundlich, Schuster, Zocher[202]) an koagulierenden Benzopurpurinsolen übereinstimmt. In allen Fällen war das Vorzeichen positiv, wie es auch von den anderen Autoren gefunden worden war. Strömungsdoppelschwächung wurde ebenfalls zuerst von Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt[22]) beobachtet. Der qualitative Nachweis war die Verschiedenheit der Solfarbe, wenn der elektrische Vektor ⊥ oder || zur Fließrichtung schwang. In den genannten späteren Versuchen wurde er aus der Drehung der Polarisationsebene festgestellt. Sein Vorzeichen ist ebenfalls anscheinend stets positiv.

b) Longitudinaleffekte

62. Diesselhorst, Freundlich[46]) stellten zwischen gekreuzten Nicols den Longitudinaleffekt eines fließenden Eisenoxydsols fest. Man beobachtet unter diesen Bedingungen ein Achsenkreuz, wie es bei senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Platten einachsiger Kristalle auftritt.

c) Kombinierte Untersuchung von transversalem und longitudinalem Tyndallicht zur Ermittlung der Teilchenform

63. Sole, deren formanisotrope Kolloidteilchen nach einer ausgezeichneten Richtung orientiert sind, können ebenso wie formanisotrope Einzelteilchen in verschiedener Stellung zum einfallenden unpolarisierten Lichtstrahl verschieden stark Licht abbeugen. Verdreht man also die Achse eines solchen Sols (Richtung der Einzelteilchenachsen) gegen die Primärstrahlrichtung, bei festgehaltener Beobachtungsrichtung normal zum Primärstrahl, so erhält man gewissermaßen einen „makroskopischen Azimuteffekt" (vgl. (33)): Stärkstes Tyndallicht, wenn die längste Achse der Teilchen ⊥ zum Primärstrahl steht. Außerdem ist die Intensität des Beugungslichts verschieden, je nachdem, ob deren längste Achse in oder senkrecht zur Einfallsebene (s. Fußnote zu 36) steht.

Wendet man polarisiertes Licht an, so kann man weiterhin noch recht gut unterscheiden, ob es sich bei den formanisotropen Teilchen um Stäbchen oder Scheibchen (Blättchen, Täfelchen) handelt. Bei einer Rotation der Teilchen um die längste Achse wird die Intensität des Tyndallichts nicht geändert, wenn Stäbchen vorliegen. Bei den (praktisch weder runden noch quadratischen) Scheibchen treten jedoch für zwei der in Betracht kommenden drei Stellungen der längsten Achse (⊥ zur Einfallsebene, || dazu und ⊥ oder || zum Primärstrahl) zwei Maxima und Minima des Tyndallichts bei einer Rotation auf. Denn es ist umso stärker, je länger die Kolloidteilchen in Richtung des elektrischen Vektors sind.

Auf diesem Unterscheidungsprinzip beruhen die Strömungsversuche von Diesselhorst, Freundlich[53]) zur Feststellung der Form der Eisenoxydsolteilchen (vgl. (2)). An Stelle einer Verdrehung und Rotation der ausgezeichneten Solachse (Fließrichtung) bei festgehaltenem elektrischen Vektor erfolgte bei diesen Versuchen eine Verdrehung der Einfallsebene und des elektrischen Vektors.

Literatur S. B 867.

Tab. 15 gibt die Art der Untersuchung und die erhaltenen Ergebnisse wieder. Eine Vertauschung von Beleuchtungs- und Beobachtungsrichtung änderte, wie zu erwarten, die Effekte nicht. Wurde an Stelle des Tyndallichts die Absorption der Sole gemessen, so trat stets bei Verstärkung (Schwächung) des Tyndallichts beim Fließen Verstärkung (Schwächung) der (konservativen) Absorption ein, was zu erwarten war.

Tab. 15. Verhalten des Tyndallichts an stäbchen- und scheibenförmigen Teilchen bei Fließversuchen nach Diesselhorst, Freundlich[53]).

Die schwarzen Scheibchen deuten an, daß kein oder sehr schwaches Tyndallicht in die Beobachtungsrichtung ausgesandt wurde. Mit L bezeichneter Pfeil gibt die Richtung des Primärstrahles an. Mit a (senkrecht zur Papierebene) bzw. b bezeichneter Pfeil gibt die bei dem jeweiligen Versuch gegebene Richtung des elektrischen Vektors an. Beobachtungsrichtung: senkrecht zur Papierebene.

Nr. des Fließversuchs	Lichtstrahl	Elektrischer Vektor	Beobachtungsrichtung	Tyndallversuch an Stäbchen	Scheiben	Kugeln
1a	∥ Flußrichtung	⊥ Schmalseite	⊥ Breitseite	●	○	Keine Änderung
1b		⊥ Breitseite	⊥ Schmalseite	●	●	
2a	⊥ Breitseite	∥ Flußrichtung	⊥ Schmalseite	○	○	
2b		⊥ Schmalseite	∥ Flußrichtung	●	○	
3a	⊥ Schmalseite	⊥ Breitseite	∥ Flußrichtung	●	●	
3b		∥ Flußrichtung	⊥ Breitseite	○	○	

L → a × b ↑ ruhend fließend ruhend fließend Fließrichtung →

Stäbchen Scheibchen

Fließversuch 1a und 1b

L → a × b ↑ ruhend fließend ruhend fließend Fließrichtung ×

Stäbchen Scheibchen

Fließversuch 2a und 2b

L → a × b ↑ ruhend fließend ruhend fließend Fließrichtung ↓

Stäbchen Scheibchen

Fließversuch 3a und 3b

Theorie der Strömungsanisotropie

64. Zur Theorie der Strömungsanisotropie sei vor allem auf die Arbeit von W. Kuhn[203]) verwiesen, in der auch in einfacher Weise die Schrägstellung der Teilchen zur Fließrichtung (zuerst beobachtet von Zocher[51])), die in einem sehr alten Sol bis zu 45° betragen kann, als Effekt der desorientierenden Brownschen Bewegung gedeutet wird. Während Kuhn die Erscheinung der Strömungsanisotropie nur auf eine Teilchenorientierung zurückführt, wurde andererseits versucht, für die Fließdoppelbrechung und die Schrägstellung der Achsen auch eine elastische Deformation des fließenden Systems verantwortlich zu machen. Vgl. dazu Raman, Krishnan[204]), Pontremoli[52, 44]), Graffi[43]), Haller[206]). Wegen Schrägstellung der Achsen s. insbesondere Freundlich, Neukircher, Zocher[54, 55]).

Literatur S. B 867.

IV. Freiwillige Anisotropie

Schillerschichten

65. Im Eisenoxydtaktosol sind die Kolloidteilchen freiwillig in ausgezeichneter Richtung orientiert (vgl. (6)). Ihre optische (kürzeste) Achse steht in der Schichtungsrichtung. Man erhält also auch hier Anisotropieeffekte, wenn man die Schillerschichten normal zur Schichtung zwischen gekreuzten Nicols (45°) betrachtet. Zocher[106]) findet starke positive Doppelbrechung und starke positive Doppelschwächung. Läßt man die Taktoide strömen, so erhält man die gleichen Effekte (Transversaleffekte, elektrischer Vektor unter 45°). Bei starkem Strömenlassen kehrt sich jedoch das Vorzeichen um, weil sich dann die Achse der Schichtung parallel zur Fließrichtung orientiert. Ursache dieser Umorientierung könnte der oft pyramidenartige Habitus der Schichten sein. (Zocher fand, daß mit der zunehmenden Höhe einer Schicht der Ebenendurchmesser immer kleiner wird.) Bei geringer Strömung werden sich also diese Staffelpyramiden der Schwere folgend mit der Basis nach unten orientieren, bei größerem Strömungsgefälle sich dagegen in die Stellung geringsten Strömungswiderstandes umdrehen. Im Magnetfeld stellen sich die Schichtebenen, wie bei starkem Strömen, quer zur Kraftrichtung ein. Dies geht hier darauf zurück, daß die Primärteilchen des Taktoids sich mit der längsten Ausdehnung senkrecht zu den Kraftlinien einzustellen suchen. Denn nach Heller[24]) ergibt das Ataktosol, das man durch Verdünnen eines Taktosols erhält, vorzugsweise negative magnetische Doppelbrechung (vgl. dazu (46 δ)). Die strenge Periodizität der Schichtung (vgl. (6)) führt zu einem weiteren Anisotropieeffekt, dem Auftreten eines glänzenden Schillers des an den Schichtenebenen reflektierten, interferierenden Lichts, dessen Ursache in (6) bereits auseinandergesetzt wurde. Die Interferenzfarbe des von Zocher untersuchten alten Sols war Grün II. Sie änderte sich bei der Kataphorese durch Annäherung der einzelnen Ebenen nach Rot I, ebenso bei Glyzerinzusatz. Bei einer Koagulation durch Elektrolytzusatz traten als Folge des langsamen Zusammenfallens der Schichtung vor Verschwinden des Schillers kontinuierliche Farbübergänge von Grün II bis Grau 0 auf. Bei den von Zocher, Heller[108]) künstlich hergestellten Schillerschichten (vgl. (6)) fand sich eine Abhängigkeit der Schichtungsperiode von der Konzentration der hydrolysierenden Lösung und dem Fortschritt der Hydrolyse (H-Ionenkonzentration). Der Bereich der möglichen Schichtenabstände erwies sich als recht groß. Der Abstand zweier Ebenen konnte maximal etwa 700 mμ sein. Die Asymmetrie der Taktoidstruktur läßt sich auch röntgenographisch zeigen. Heller, Kratky konnten (noch unveröffentlichte Versuche) unter geeigneten Bedingungen Faserdiagramme von Schillerschichten erhalten.

Diffusion

66. ***Diffusionsgeschwindigkeit der Eisenoxydsolteilchen.*** Über die Diffusionsgeschwindigkeit der dispersen Phase in Eisenoxydsolen liegen keine quantitativen Versuche vor. Auf jeden Fall ist sie wie bei allen Kolloidteilchen sehr klein. Dies geht auch aus einer kurzen Bemerkung von Picton, Linder[86]) hervor; auf eine von Herzog, Kudar[160]) angegebene Beziehung für die Diffusionsgeschwindigkeit stäbchenförmiger Kolloidteilchen sei aufmerksam gemacht.

Literatur S. B 867.

II. Abschnitt

Dichte

67. Bereits Scarpa[99]) bemerkte, daß die Dichte von Eisenoxydsolen sich linear mit der Konzentration der dispersen Phase ändert. Genaue Versuche von Wintgen[112]) an Solen nach Scheurer-Kestner aus $Fe(NO_3)_3$ bestätigten dies und lieferten folgende Zahlen:

g „$Fe(OH)_3$"/100 g Dispersionsmittel =	0,230	0,607	1.003	1.073	2.276
$d\ ^{25°}/_{4°}$ =	0,9986	1,0009	1,0036	1,0041	1,0120

Ayres, Sorum[113]) können die lineare Änderung auch für Sole, die durch Hydrolyse gewonnen werden, in sehr weitem Konzentrationsbereich feststellen (Fig. B 197). Weitere Dichtemessungen führten aus: Gatterer[87]) (Messungen zwischen 5° und 30° an verschiedenen Solen); Dumanski[114]) (Grahamsches Sol), Sahlbom[222]). Nach Ayres, Sorum[113]) soll die Dichte der durch Heißhydrolyse hergestellten Eisenoxydsole unabhängig von der Darstellungstemperatur sein (geprüft an 17 Solen und für den Bereich von 100°—140°).

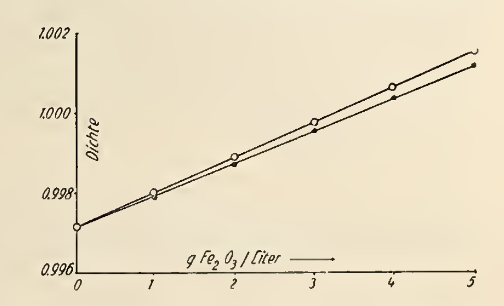


Fig. B 197. Änderung der Dichte von Eisenoxydsolen mit ihrer Konzentration. Nach Ayres, Sorum[113]).
Dargestellt für zwei durch Hydrolyse von Eisensalzlösung erhaltene Sole.

Während nach Wintgen[112]) (s. oben) die spez. Volumina der Sole sich additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen, haben Linder, Picton[147]) durch besondere Versuche bei Bildung von Fe_2O_3-Solen eine geringe Kontraktion nachweisen können. Diese praktisch bedeutungslose, aber theoretisch wichtige Raumverminderung kann wahrscheinlich auf eine Hydratation der Solteilchen zurückgeführt werden.

Osmotischer Druck

68. *Osmotischer Druck und „Molekulargewicht" der dispersen Phase.* Bei der außerordentlichen Massenverschiedenheit der Kolloidteilchen und der echt gelösten Moleküle ist selbst bei sehr geringem Elektrolytgehalt der in Eisenoxydsolen gemessene osmotische Druck nur zu einem Bruchteil der dispersen Phase selbst zuzuschreiben. Daher ist der osmotische Druck hier mit Ausnahme von Einzelfällen als Eigenschaft des Dispersionsmittels im Sinne der in (1) gegebenen Definition anzusehen.

Da es unmöglich scheint, völlig elektrolytfreie Eisenoxydsole herzustellen, aber auch die sehr weitgehend elektrolytfreien Sole kaum Messungen erlauben dürften, da beim Einbringen in die Kollodiummembran*) wohl unvermeidlich Koagulation eintritt, ist eine genaue Messung des osmotischen Druckes der dispersen Phase und damit eine Massenbestimmung**) der Solteilchen ausgeschlos-

*) Zur Messung des osmotischen Druckes von kolloiden Lösungen benutzt man seit Linder, Picton[86]) allgemein Kollodiummembranen, die Elektrolyte passieren lassen, während semipermeable Membranen sowohl Kolloidteilchen wie Elektrolyte zurückhalten würden.

**) Im allgemeinen spricht man von Molekulargewichtsbestimmung in Solen. Jedoch dürfte diese Bezeichnung hier nicht sehr glücklich sein, da es sich nicht, wie etwa bei Eiweißen, um Moleküle kolloider Größe, sondern um Kristalle kolloider Größe handelt.

Literatur S. B 867.

sen. Es kann sich daher in allen Fällen nur um grobe Näherungsmessungen handeln. Vorläufig scheint die Arbeitsweise von Duclaux[131, 135, 136, 137]) immer noch die geeignetste zu sein. Sie besteht darin, den osmotischen Druck eines Sols gegenüber seinem Ultrafiltrat zu messen. Man muß hierbei den Fehler mit in Kauf nehmen, daß (W. Biltz, v. Vegesack[133])) die Elektrolytkonzentration des Ultrafiltrats keineswegs mit der des Sols völlig identisch ist.

69. *Osmotischer Druck und Solkonzentration.* Der osmotische Druck echter Lösungen ändert sich unter den bekannten Voraussetzungen proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes. Duclaux[135]), der als erster den osmotischen Druck von Eisenoxydsolen systematisch verfolgte (frühere Messungen siehe Linder, Picton[147])) findet, daß dies bei ihnen keineswegs zutrifft, was aber wohl nur eine Folge der gewählten Versuchsanordnung (Kollodiummembran; siehe Fußnote * S. B861) ist (s. (76)). Vielmehr nimmt der osmotische Druck mit der Solverdünnung außerordentlich viel stärker ab, als zu erwarten wäre. In Tab. 16 ist ein Beispiel gegeben (Solzusammensetzung: 1 $FeCl_3$ auf 70 Fe_2O_3; P = osmotischer Druck in cm H_2O; c = Prozentgehalt geglühter Trockensubstanz des Sols).

Tab. 16.

Änderung des osmotischen Druckes (Sol gegen Ultrafiltrat) mit der Solkonzentration nach Duclaux[135]) (Auszug).

c:	1,84	0,8	0,4	0,2	0,15
P (cm H_2O) =	22	7,0	2,0	0,55	0,20
P/c:	12	8,7	5,0	2,7	1,4

Wir möchten als Grund dieser Erscheinung ansehen, daß mit fortschreitender Verdünnung, also mit fortschreitendem Adsorptionsrückgang, der Elektrolytgehalt des Ultrafiltrats dem des Sols immer ähnlicher wird. Es wäre danach bei der Empfindlichkeit der Methode (der beträchtlichen Größe der Drucke) nicht ausgeschlossen, den osmotischen Druck als relatives Maß von Adsorptionsänderungen bei elektrolytarmen Solen zu verwenden. In der Tat kann man Ergebnisse von Duclaux über Veränderungen des osmotischen Druckes bei verschiedenen Behandlungen der Sole derart diskutieren.

70. *Osmotischer Druck und chemische Zusammensetzung elektrolytarmer Sole.* Je elektrolytärmer ein Sol ist, desto näher muß der beobachtete osmotische Druck dem der dispersen Phase liegen. Dies dürfte wohl auch aus Versuchen von van der Feen[132]) hervorgehen, obgleich es dem Verfasser augenscheinlich entgangen ist. Es wäre zu erwarten, daß man extrapolatorisch den ungefähren Wert des osmotischen Druckes der dispersen Phase ermitteln könnte, wenn man die osmotischen Drucke ein und desselben Sols nach verschieden langer Dialyse feststellt. Solche Versuche sind noch nicht ausgeführt.

71. *Zeitliche Änderungen des osmotischen Druckes.* Bei Anwendung von Kollodiummembranen tritt nicht nur Wasser in die osmotische Zelle ein, sondern es kann auch Elektrolyt aus(oder ein-)wandern. Hierdurch können die im Steigrohr angezeigten Drucke einen recht verwickelten Gang annehmen. Solche Erscheinungen sind eingehend von Biltz, v. Vegesack[133]) beschrieben, die gleichzeitig das elektrische Leitvermögen von Außen- und Innenflüssigkeit bestimmten. Die besonders verwickelten Verhältnisse, welche eintreten, wenn dem Sol oder dem Außenwasser $FeCl_3$ zugesetzt wird, sind von Lindeman[134]) untersucht worden. Hierbei kann unter Umständen zunächst statt eines Anstiegs ein Druckabfall eintreten. Nach Freundlich[138]) darf bei der Besprechung dieser Erscheinungen die Mitwirkung Donnanscher Membrangleichgewichte nicht außer acht gelassen werden (siehe auch Bjerrum[139])).

Literatur S. B 867.

72. *Beziehungen des osmotischen Druckes zu anderen Soleigenschaften.*

Zwischen osmotischem Druck und elektrischer Leitfähigkeit besteht ein ziemlicher Parallelismus (Tab. 17). Eingehende Versuche hierüber wurden von Duclaux[136]) und später von Biltz, v. Vegesack[133]), s. (71), ausgeführt. Beziehungen bestehen außerdem zur Gefrierpunkterniedrigung, s. (76).

Tab. 17. Osmotischer Druck P (Sol gegen Ultrafiltrat) und Leitfähigkeit $\varkappa$ nach Duclaux[136]).

P (cm H_2O)	=	0,6	1,5	4,1	11,0	48,0
$\varkappa \times 10^6$ (abs. Einh.)	=	9	22	40	91	310
$\varkappa \times 10^6/P$	=	15	15	10	8	6,5

73. *Zur Theorie des osmotischen Druckes in Eisenoxydsolen* sei auf ausgedehnte Ausführungen von Duclaux[137]), einige Bemerkungen von Malfitano[130]) und die Vorstellungen von Biltz, v. Vegesack[133]) hingewiesen. Eine Arbeit von Bjerrum[139]), die sich zwar mit Chromoxydsolen befaßt, dürfte jedoch vor allem zu berücksichtigen sein.

Gefrierpunktserniedrigung

74. *Gefrierpunktserniedrigung und „Molekulargewicht" der dispersen Phase.* Eine der sorgfältigsten Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von Eisenoxydsolen wurde von Krafft[141]) ausgeführt. Eine 10%ige Lösung von analytisch reinem $FeCl_3$ wurde vier Wochen lang dialysiert. Aus den Daten Kraffts ergibt sich, daß das Sol danach enthielt: 3,61% Fe und 0,13% Cl. Dieses demnach sehr konzentrierte und elektrolytarme Sol besaß einen Gefrierpunkt, der bis auf Tausendstel Grad genau mit dem destillierten, reinsten Wassers übereinstimmte. Die Gefrierpunktserniedrigung durch die disperse Phase ist also unmeßbar klein. Zum gleichen Ergebnis gelangten Bruni, Pappadá[156, 142]) bei Verwendung bis zu fünf Wochen dialysierter Sole (Messungen des Sols gegen das Dialysat). Analoges bemerkten Malfitano, Michel[144]), wenn sie die Depression beliebiger Sole mit der ihres Ultrafiltrates verglichen. (Siehe auch Sabanejew[152])). In jüngster Zeit gelangen Thomas, Frieden[143]) ebenfalls zum gleichen Ergebnis. Sie können bei gut dialysierten Solen immer nur eine Gefrierpunktserniedrigung finden, die innerhalb der Fehlergrenze von Messungen mit dem Beckmann-Thermometer liegt. Der Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung aus Gefrierpunktserniedrigungen ist hier daher als völlig aussichtslos zu bezeichnen, worauf übrigens schon Malfitano, Michel[144]) sowie Duclaux[149]) aufmerksam machten. Trotzdem sind mehrmals solche „Molekulargewichtsbestimmungen" aus der Gefrierpunktserniedrigung von Eisenoxydsolen ausgeführt worden, denen ein weiterer Wert nicht zukommt, da die erhaltenen Depressionen als Elektrolyteffekte anzusehen sind.

75. *Gefrierpunktserniedrigung als Maß der Elektrolytfreiheit von Eisenoxydsolen.* Nach R. Peters[140]) entspricht eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,001° der Wirkung von rund 0,2 Millimol/L anwesenden freien $FeCl_3$. Vergleicht man die Depressionen, die in einem Eisenoxydsol nach der analytisch ermittelten Chlormenge von äquivalenter Menge HCl oder $FeCl_3$ hervorgerufen werden sollten, mit den beobachteten, so ergibt sich die Möglichkeit, die Menge des Chlors abzuschätzen, die adsorptiv gebunden oder in das Kristallgitter eingebaut ist. Aus einer „Molekulargewichtsbestimmung" von Dumanski[153]) läßt sich z. B. berechnen, daß nur ungefähr 10% des vorhandenen Chlors frei in Lösung vorhanden war. Durch Gefrierpunktsmessungen lassen sich daher wohl ganz all-

Literatur S. B 867.

gemein Adsorptionsverhältnisse für recht hohe Verdünnungen des Adsorptivs untersuchen.

76. *Gefrierpunktserniedrigung und Solkonzentration.* In (69) wurde mitgeteilt, daß der osmotische Druck sich nach Duclaux nicht proportional zur Solkonzentration ändert; dies wurde auf Anwendung von Kollodiummembranen zurückgeführt. Bei Verwendung von semipermeablen Membranen sollte jener Effekt ausbleiben. Gladstone, Hibbert[146]) führten „Molekulargewichtsbestimmungen" aus der Gefrierpunktserniedrigung an einem Sol (Zusammensetzung 1 $FeCl_3$ + 15 Fe_2O_3) bei verschiedenen Verdünnungen durch; mit Hilfe ihrer Zahlen kann man die erwartete angenäherte Proportionalität feststellen.

g Subst./100 g Dispersionsmittel	1,16	2,60
Gef. Gefrierpunktserniedrigung	0,010	0,025
Ber. ,,	0,010	0,024

77. *Gefrierpunktserniedrigung und Solbildungsgeschwindigkeit.* Bei Versuchen von Rosenheim, P. Müller[157]) über die Hydrolyse einer Lösung von basischem Ferriacetat (9,772 g $Fe_2(CH_3CO_2)_5OH$/Liter) wurde auch die zeitliche Änderung der Gefrierpunkte bestimmt; es ergaben sich folgende Zahlen (20°):

Alter d. Lsg. (Stunden):	0	72	168	216	288
Gefrierp.-Erniedrigung °C:	0,158	0,200	0,239	0,243	0,243

Aus dem Wert für reine Essigsäure aequivalenter Konzentration (0,245°) ergibt sich, daß nach $\sim$ 9 Tagen die Lösung quantitativ in den Solzustand übergegangen war. Man sieht also, daß sich aus den Gefrierpunkten gegebenenfalls Solbildungsgeschwindigkeit und Grad der Solbildung auf einfache Weise feststellen lassen.

78. *Gefrierpunktserniedrigung $\triangle$ und osmotischer Druck* P. Aus den von Duclaux[149]) ermittelten Daten geht hervor, daß die van't Hoffsche Beziehung $P = 12{,}2\,\triangle$ nur sehr mangelhaft erfüllt ist. Dies geht darauf zurück, daß im einen Fall die Messungen an einem sich dauernd verändernden System (osmotische Messungen), im andern an einem unveränderlichen vorgenommen wurden.

Dampfdruckerniedrigung

Nach einer Dampfdruckerniedrigung in Eisenoxydsolen gegenüber Wasser haben G. Bruni und N. Pappada[156]) vergeblich gesucht. Sie scheint also ebenfalls unmeßbar klein zu sein.

Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Sole

79. *Die Freundlichsche Beziehung für nichtkolloide Systeme.* Nach Freundlich[155]) wird die Kristallisationsgeschwindigkeit einer reinen Schmelze G_0 durch einen zugesetzten Fremdstoff von der Konzentration c auf einen Wert G herabgesetzt; es gilt: $G_0 - G = K\,c^{1/n}$ (K und n sind Konstanten). Diese Beziehung, die unmittelbar mit der Freundlichschen Adsorptionsisothermen zusammenhängt, fand sich sehr gut bestätigt bei systematischen Versuchen von H. Freundlich und E. Posnjak[154]).

80. *Verhalten von Solen mit formanisotropen Kolloidteilchen.* Ausgedehnte Versuche von J. Brann und Mitarbeitern[150, 151]) zeigten, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers auch bei Gegenwart kolloider Substanzen erniedrigt wird, wie es nach (79) zu erwarten ist. Nur das Eisenoxydsol schien eine merkwürdige Ausnahme zu bilden. Bei hohen Konzentrationen wurde die Geschwindigkeit

Literatur S. B 867.

zwar auch herabgesetzt, jedoch bei kleinen umgekehrt erhöht. Tab. 18 gibt einige Werte wieder. J. Brann beobachtet zugleich, daß in den Fällen einer erhöhten Kristallisationsgeschwindigkeit des Eisenoxydsols der Kristallhabitus des Eises verändert schien (nadelartig). Freundlich, Oppenheimer[148]) konnten nun in einer systematischen Untersuchung an 12 Solen mit formanisotropen und an 10 mit kugeligen Teilchen den Nachweis erbringen, daß Erhöhung der Geschwindigkeit immer und nur dann eintritt, wenn die Sole formanisotrope Teilchen enthalten. Nach Freundlich, Oppenheimer erklärt sich das besondere Verhalten der Stäbchen- und Blättchensole folgendermaßen: „An den nichtkugeligen Teilchen haben sich die benachbarten Wassermoleküle mit bevorzugten Richtungen angelagert, und in diesen an den Teilchenoberflächen befindlichen Ketten von Wassermolekülen pflanzt sich die Kristallisation rascher fort als im Innern der Flüssigkeit, wo die Wassermoleküle ungeordnet liegen.“ Es besteht für die Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit ein ausgesprochenes Optimum bei bestimmter Konzentration an disperser Phase, oberhalb derer (Tab. 18), die Erniedrigung auf Grund von (79) immer mehr hervortritt.

Tab. 18. Änderung der Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Eisenoxydsole mit der Konzentration der dispersen Phase nach Brann[150])

Temperatur °C	Gramm „Ferrihydroxyd“/Liter	Lineares Kristallwachstum in cm/Min.
	0 (Wasser)	176,5
— 7,0	10,0	273,0
	20,0	273,0
	40,0	101,7

Oberflächenspannung

81. Linder, Picton[147]) sowie Sahlbom[222]) fanden für Sole fast dieselbe Oberflächenspannung wie für Wasser; auch Mittra, Dhar[224]) erhielten bei konzentrierten Solen nur geringe Abweichungen.

Zähigkeit (Innere Reibung)

(I. Koppel)

Eisenoxydsole zeigen manchmal, wie viele andere Kolloidlösungen, Elastizität, kenntlich an der Abhängigkeit der Zähigkeitskoeffizienten η vom Druck (vgl. S. B 871, (7)). Da ein derartiger Druckeinfluß im einfachen Ostwaldschen Durchflußviskosimeter nicht erkennbar ist, so haftet den mit diesem Gerät ausgeführten Messungen eine Unsicherheit an. Lediglich die an frischen Solen, die (vgl. (7)) im allgemeinen elastizitätsfrei sind, so ermittelten η-Werte sind einigermaßen einwandfrei. Die Zähigkeit wird neuerdings vielfach als Maß der Hydratation von Kolloidteilchen angesehen, vgl. z. B. Ayres, Sorum[221]).

Einfluß der Konzentration: Messungen von Sahlbom[222]) an einem frisch durch Dialyse von $Fe(NO_3)_3$ hergestellten Sol nach der Durchflußmethode ergaben folgende Zahlen:

g Fe_2O_3/l	$\eta \times 10^5$ (cgs-Einheit) bei 15°	20°	24°	g Fe_2O_3/l	$\eta \times 10^5$ (cgs-Einheit) bei 15°	20°	24°
0,000*)	1170	1020	920	2,666	1215	1059	956
1,333	1193	1040	938	3,800	1242	1082	976

*) Werte für reines Wasser sind etwas zu hoch.

Literatur S. B 867.

Weitere Zahlen findet man bei Gatterer[87]) und Woudstra[223]). Für konzentriertere Sole (s. S. B 793) erhielten Mittra, Dhar[224]) im Ostwaldgerät:

g Fe_2O_3/l	=	0	5,1	10,1	20,2	40,5	81
$\eta/\eta_{H_2O}(20^0)$	=	1,00	1,37	2,15	5,2	23,8	2036

Der *Einfluß der Temperatur* ergibt sich aus der obigen Tabelle Sahlboms sowie aus folgenden Zahlen von Chakravarti, Dhar[225]) (Sol A mit 11,42 g Fe_2O_3/l aus $FeCl_3$ und $(NH_4)_2CO_3$, dialysiert) und Woudstra[227]) (Sol B, wahrscheinlich aus $FeCl_3 + Fe(OH)_3$; Konz. fehlt):

Temperatur	=	25	35	45	55
Sol A: $\eta \times 10^5$	=	1010	795	652	—
Sol B: $\eta \times 10^5$	=	950	766	639	534

Man erkennt Parallelität in der Änderung von η_{H_2O} und η_{Sol}; dies läßt sich als Folge einer Dehydration oder Verringerung der Dispersität der Teilchen mit der Temperatur deuten. Bei genügend starkem Erhitzen ist die Abnahme von η mit der Temperatur teilweise nicht umkehrbar.

Ein durch Heißhydrolyse gewonnenes Sol zeigte Verminderung der Zähigkeit bei Vorerhitzung, wie Fig. B 179 erkennen läßt, die auch die Flockungswerte enthält (Ayres, Sorum[221])). Ähnliches beobachteten auch Pauli, Matula[226]) und Woudstra[128]) nach kurzer Erhitzung eines Sols.

Der *Einfluß der Zeit* auf die beobachtete Zähigkeit kann recht verwickelt sein; denn die wahre Zähigkeit kann infolge zeitlicher Dehydratation der Teilchen abnehmen; die Fließelastizität umgekehrt nimmt mit der Zeit zu. In verdünnten stabilen Solen sollte jene, in konzentrierten diese Erscheinung vorherrschen. An einem dialysierten Sol (2.2% Fe_2O_3) fanden Dhar, Chakravarti[228]) bei 25° in 5,5 Monaten eine Abnahme von 0,0100 auf 0,0097. Als Fernau, Pauli[229]) ein Sol (3,34% $Fe(OH)_3$) längere Zeit der durchdringenden Ra-Strahlung aussetzten, fiel η zuerst wenig ab und stieg dann sehr stark, bis nach 20 Tagen Erstarrung eintrat; in der unbestrahlten Kontrolle änderte sich η nur wenig (vgl. S. B 807).

Elektrolytzusatz ($CuSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4, KCl, HCl, NaOH, NH_4Cl, auch $FeCl_3$) vermindert η bei geringer Konzentration bis zu einem Minimum und steigert weiterhin bei höherer Konzentration (Woudstra[128])). Chakravarti, Dhar[225]) fanden bei Zusatz von 5 ccm x n-HCl zu 20 ccm Sol (11,42 g Fe_2O_3/l) im Lösungsgemisch:

Normalität x	=	0	0,001	0,01	0,05	0,1	1,0
$10^5 \times \eta_{30^0}$	=	886	884	865	845	861	884

Weitere Werte für FCl_3 und KCl teilen Dhar, Ghosh[230]) mit. — Thomas, Frieden[143]) die besonders die Wirkung von $FeCl_3$ untersuchten, führten die Abnahme von η auf eine Teilchenverkleinerung (durch Wasserverlust) die spätere Zunahme auf eine Teilchenvergrößerung zurück. — An Solen (aus $FeCl_3 + NH_3$, heiß dialysiert) verschiedener Konzentration prüfen Yoe, Freyer[231]) die Abhängigkeit der Zähigkeit vom p_H, das durch NH_3-Zusatz geändert wird; bei den Solen mit 0,12 und 0,85% Fe_2O_3 fällt η mit steigender NH_3-Menge zuerst ab und steigt dann an; bei sehr verdünnten Lösungen ist der Kurvenverlauf anders. Über Zähigkeitsänderung von Solen durch Alkohol- oder Acetonzusätze siehe Ayres, Sorum[221]).

Literatur S. B 867.

Lösungsvermögen für Gase

(I. Koppel)

(Löslichkeit L = Verhältnis der Gaskonzentrationen in Flüssigkeit und Gas.)

Wasserstoff: L ist gegenüber Wasser unverändert (Findlay, Shen[232]);

Sauerstoff: wie H_2 (Geffcken[233]);

Stickoxydul: zeigt in Solen etwas verminderte Löslichkeit[233]); Findlay, Creighton[234]) haben die Löslichkeit bei 1—2 Atm., Findlay, Howell[235]) unter 1 Atm. bei wechselndem Druck und verschiedenen Solkonzentrationen bestimmt; die ersten fanden:

g $Fe(OH)_3$/100 ccm Sol =	0	0,625	1,49	4,061
L bei 25° und 758 mm Hg =	0,592	0,590	0,586	0,578

Acetylen: Angaben von Gatterer[87]) in Tab. 19.

Kohlendioxyd: Geffcken[233]), Findlay, Harby[236]), Findlay, Creighton[234]) (bis 2 Atm.) und Findlay, Williams[237]) (unter 1 Atm.) fanden Löslichkeitszunahme, die mit der Solkonzentration anstieg; ihre Zahlen stimmen ungefähr überein mit den in Tab. 19 verzeichneten Werten von Gatterer[87]).

Tab. 19. Löslichkeit (L) von CO_2 und C_2H_2 in Fe_2O_3-Solen bei versch. Temp. (1 Atm.).

% $Fe(OH)_3$ im Sol	L für CO_2 bei 25°	15°	5°	% $Fe(OH)_3$ im Sol	L für C_2H_2 bei 30°	20°	10°
0	0,826	1,070	1,446	0	0,952	1,126	1,382
0,514	0,876	1,123	1,503	0,425	0,945	1,126	1,379
1,825	0,953	1,204	1,584	1,875	0,936	1,111	1,364
3,446	1,032	1,291	1,680	3,103	0,940	1,111	1,364

Die Geschwindigkeit, mit der gelöstes CO_2 aus Solen entweicht, ist von Findlay, King[238]) und Findlay, Howell[239]) näher untersucht worden.

Literaturverzeichnis zu „Kolloidphysik"

1) A. Pontremoli, Atti Linc. [6] **2**, 328 (1925).
2) A. Pontremoli, Atti Linc. [6] **2**, 416 (1925).
3) A. W. Ewell, Phys. Rev. **17**, 292 (1903).
4) A. Cotton, H. Mouton, Compt. rend. **141**, 349 (1905).
5) A. Cotton, H. Mouton, Compt. rend. **141**, 317 (1905).
6) H. Freundlich, Z. f. Elektrochem. **22**, 31 (1916).
7) Qu. Majorana, Atti Linc. [5] **11**, I, 374 (1902).
8) Qu. Majorana, Atti Linc. [5] **11**, I, 463 (1902).
9) Qu. Majorana, Atti Linc. [5] **11**, I, 531 (1902).
10) Qu. Majorana, Atti Linc. [5] **11**, II, 90 (1902).
11) Qu. Majorana, Atti Linc. [5] **11**, II, 139 (1902).
12) Qu. Majorana, Phys. Z. **4**, 145 (1902).
13) A. Schmauss, Ann. Phys. [4] **10**, 180 (1903).
14) A. Cotton, H. Mouton, Ann. Chim. Phys. [8] **11**, 145 (1907).
15) A. Du Pré Denning, Dissert. Heidelberg 34 (1904).
16) A. Du Pré Denning, Electrician **58**, 831 (1904).
17) L. Tieri, Atti Linc. [5] **19**, II, 49 (1910).
18) R. Gans, H. Isnardi, Ann. Phys. [4] **52**, 179 (1917).
19) L. Tieri, Atti Linc. [5] **19**, I, 377 (1910).
20) O. M. Corbino, Atti Linc. [5] **19**, I, 743 (1910).
21) O. M. Corbino, Phys. Z. **11**, 756 (1910).
22) H. Diesselhorst, H. Freundlich, W. Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig 453 (1915).

23) W. Heller, H. Zocher, Z. phys. Chem. (A) **166**, 365 (1933).
24) W. Heller, Koll. Beih. **39**, 1 (1933).
25) Qu. Majorana, C. r. **135**, 159 (1902).
26) W. Voigt, Atti Linc. [5] **11**, I, 505 (1902).
27) A. Cotton, H. Mouton, C. r. **145**, 229 (1907).
28) A. Schmauss, Ann. Phys. [4] **12**, 658 (1903).
29) L. Tieri, Atti Linc. [6] **2**, II, 331 (1925).
30) L. Tieri, Atti Linc. [5] **24**, I, 330 (1915).
31) Braun, Physik. Z. **5**, 202 (1904).
32) O. M. Corbino, Atti Linc. [5] **19**, I, 817 (1910).
33) O. M. Corbino, Phys. Z. **11**, 521 (1910).
34) O. M. Corbino, Atti Linc. [5] **19**, I, 540 (1910).
35) Qu. Majorana, Fortschr. Physik **58**, II, 795 (1902).
36) Qu. Majorana, Nuov. Cim. [5] 4, 44 (1902).
37) Qu. Majorana, Soc. Ital. di Fisica, Brescia 6—9 September 1902.
38) Qu. Majorana, Arch. sc. phys. nat. [4] **14**, 361 (1902).
39) Qu. Majorana, C. r. **135**, 235 (1902).
40) Qu. Majorana, Atti Linc. [5] **11**, I, 505 (1902).
41) L. Tieri, Atti Linc [5a] **32**, II, 155 (1923).
42) Y. Björnståhl, Diss. Uppsala (1924).
43) D. Graffi, Atti Linc. [6] **3**, 28 (1926).
44) A. Pontremoli, Atti Linc. [6] **3**, 75 (1926).
45) L. Tieri, Atti Linc. [5] **19**, I, 470 (1910).
46) H. Diesselhorst, H. Freundlich, Phys. Z. **16**, 422 (1915).
47) H. Freundlich, Z. f. Elektroch. **22**, 30 (1916).
48) G. Quincke, Ann. Phys. [4] **9**, 969 (1902).
49) G. Quincke, Ann. Phys. [4] **15**, 28 (1904).
50) H. Freundlich, J. V. Tamchyna, H. Zocher, Zschr. wissensch. Photogr. **29**, 102 (1930).
51) H. Zocher, Z. phys. Chem. **98**, 293 (1921).
52) A. Pontremoli, Atti Linc. Mem. [5] 13, 593 (1921).
53) H. Diesselhorst, H. Freundlich, Phys. Z. **17**, 117 (1916).
54) H. Freundlich, H. Neukircher, H. Zocher, Koll. Z. **38**, 43 (1926).
55) H. Freundlich, H. Neukircher, H. Zocher, Koll. Z. **38**, 48 (1926).
56) H. B. Weiser, J. phys. chem. **24**, 277 (1920).
57) H. B. Weiser, The Hydrous Oxides (New York) 72 (1926).
58) Wo. Ostwald, Koll.-chem. Beih. **2**, 474 (1910/11).
59) E. Schaer, Arch. Pharm. **239**, 340 (1901).
60) E. Schaer, Arch. Pharm. **239**, 257 (1901).
61) The Svedberg, Z. Chem. Ind. Koll. 4, 168 (1909).
62) O. Scarpa, Z. Chem. Ind. Koll. **2**, Suppl. 2, 50 (1907/08).
63) O. Scarpa, Nuov. Cim. [5] **11**, 170 (1906).
64) B. Jirgensons, Koll. Z. **44**, 203 (1928).
65) A. Boutaric, Bull. Acad. belg. [5] **10**, 560 (1924).
66) B. E. Moore, Phys. Rev. **13**, 246 (1901).
67) T. Ewan, Proc. Roy. Soc. **56**, 286 (1894).
68) T. Ewan, Proc. Roy. Soc. **57**, 117 (1895).
69) B. Kuriloff, Z. anorg. Chem. **79**, 88 (1913).
70) R. Roy, N. R. Dhar, Journ. physical Chem. **34**, 122 (1930).
71) T. Teorell, Koll. Z. **54**, 58 (1931).
72) B. Lange, Z. physikal. Chem. (A) **159**, 277 (1932).
73) S. Prakash, J. physic. Chem. **36**, 2483 (1932).
74) A. Boutaric, Bull. Soc. Chim. France [4] **43**, 146 (1928).
75) A. Boutaric, Journ. Chim. phys. **25**, 120 (1928).
75a) W. Heller, Koll. Z. **50**, 125 (1930).
76) T. Teorell, Koll. Z. **53**, 322 (1930).
77) Van L. Bohnson, A. C. Robertson, J. Americ. chem. Soc. **45**, 2494 (1923).
78) U. Antony, G. Giglio, Gazz. chim. it. **25**, II, 2 (1895).
79) S. U. Pickering, J. chem. Soc. **105**, 471 (1914).
80) K. S. Ritchie, Journ. phys. Chem. **32**, 1269 (1928).
81) P. Nicolardot, C. r. **140**, 310 (1905).
82) P. Nicolardot, Bull. Soc. chim. [3] **33**, 186 (1905).
83) T. Caspersson, Koll. Z. **60**, 151 (1932).
84) T. Caspersson, Koll. Z. **65**, 162 (1933).

85) T. Caspersson, Koll. Z. **65**, 301 (1933).
86) E. Linder, H. Picton, J. chem. Soc. **61**, 148 (1892).
87) A. Gatterer, J. chem. Soc. **129**, 299 (1926).
88) A. Dumanski, Z. Chem. Ind. Koll. **2**, 10 (1907/08).
89) N. Kühnl, W. Pauli, Kollchem. Beih. **20**, 331 (1925).
90) R. Wintgen, M. Biltz, Z. physikal. Chem. **107**, 421 (1923).
91) R. Wintgen, O. Kühn, Z. physikal. Chem. **138**, 151 (1928).
92) B. Lange, Z. physik. Chem. **132**, 18 (1928).
93) V. Petrescu, Ann. Sci. Univ. Jassy **17**, 15 (1933).
94) T. Katsurai, Koll. Z. **64**, 317 (1933).
95) T. Katsurai, Koll. Z. **67**, 143 (1934).
96) T. Teorell, Koll. Z. **54**, 150 (1931).
97) A. Cotton, H. Mouton, Compt. rend. **142**, 203 (1906).
98) A. Cotton, H. Mouton, Ann. Chim. Phys. [8] **11**, 289 (1907).
99) O. Scarpa, Nuov. Cim. [5] **11**, 162 (1906).
100) R. Wintgen, Koll.-chem. Beih. **7**, 251 (1915).
101) A. Boutaric, G. Perreau, Compt. rend. **185**, 892 (1927).
102) A. W. Dumanski, B. K. Tarassow, Memoiren Landw. Inst. zu Woronesch **1**, (1915).
103) J. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 213 (1925).
104) J. Boehm, Koll. Z. **42**, 284 (1927).
105) J. Boehm, H. Niclassen, Z. anorg. allgem. Chem. **132**, 1 (1924).
105) J. Boehm, H. Niclassen, Z. anorg. allgem. Chem. **132**, 1 (1924).
106) H. Zocher, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 91 (1925).
106a) H. Freundlich, Trans. Faraday Soc. **23**, 618 (1927).
107) H. Zocher, K. Jacobsohn, Koll. Beih. **28**, 167 (1929).
108) H. Zocher, W. Heller, Z. anorg. allg. Chem. **186**, 75 (1930).
109) P. Bary, Compt. rend. **186**, 1540 (1928).
110) H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie (Th. Steinkopff, Leipzig 1926).
111) H. Freundlich, Ber. chem. Ges. **61**, 2219 (1928).
112) R. Wintgen, Koll. Beih. **7**, 251 (1915).
113) G. H. Ayres, C. H. Sorum, Journ. physical. Chem. **35**, 412 (1931).
114) A. Dumanski, Koll. Z. **8**, 232 (1910).
115) O. Scarpa, Nuovo Cimento [5] **11**, 80 (1906).
116) S. Berkman, H. Zocher, Z. physikal. Chem. **124**, 318 (1927).
117) P. Pascal, Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 520 (1909).
118) W. Hagen, Koll. Z. **13**, 4 (1913).
119) W. Hagen, Dissert. Erlangen 1912.
120) G. Wiedemann, Wied. Ann. **5**, 45 (1878).
121) S. Prakash, Indian Journ. Phys. Proc. Ind. Ass. **8**, 243 (1934).
122) S. Kistler, Journ. phys. Chem. **35**, 815 (1931).
122a) H. Freundlich, S. Wosnessensky, Koll. Z. **33**, 222 (1923).
123) R. Fricke, L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 120 (1931).
124) H. Kallmann, W. Kreidl, Z. physik. Chem. A **159**, 322 (1932).
125) H. Freundlich, E. Schalek, Z. physik. Chem. **108**, 153 (1924).
126) E. Schalek, A. Szegvari, Koll. Z. **33**, 326 (1923).
127) H. Freundlich, W. Rawitzer, Koll. Beih. **25**, 231 (1927).
128) H. W. Woudstra, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 73 (1911).
129) A. Szegvari, Z. physik. Chem. **108**, 175 (1924).
130) G. Malfitano, C. r. **142**, 1418 (1906).
131) J. Duclaux, J. Chim. phys. **5**, 29 (1907).
132) F. van der Feen, Chem. Weekblad **13**, 453 (1916).
133) W. Biltz, A. v. Vegesack, Z. physik. Chem. **68**, 357 (1910).
134) J. Lindeman, Koll. Z. **32**, 376 (1923).
135) J. Duclaux, J. Chim. phys. **7**, 405 (1909).
136) J. Duclaux, Compt. rend. **140**, 1544 (1905).
137) J. Duclaux, Compt. rend. **147**, 131 (1908).
138) H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. 2 (1932).
139) J. Bjerrum, Z. physikal. Chem. **110**, 656 (1924).
140) R. Peters, Z. physik. Chem. **26**, 223 (1898).
141) F. Krafft, Ber. chem. Ges. **32**, 1608 (1899).
142) G. Bruni, N. Pappadá, Gazz. chim. Ital. **31**, 244 (1901).
143) A. W. Thomas, A. Frieden, J. Americ. chem. Soc. **45**, 2522 (1923).
144) G. Malfitano, L. Michel, C. r. **143**, 1141 (1906).

145) A. Dumanski, J. Russ. phys. chem. Ges. **43**, 546 (1911).
146) J. H. Gladstone, W. Hibbert, Phil. Mag. [5] **28**, 38 (1889).
147) S. Linder, H. Picton, J. chem. Soc. **87**, 1906 (1905).
148) H. Freundlich, F. Oppenheimer, Ber. chem. Ges. **58**, 143 (1925).
149) J. Duclaux, C. r. **148**, 714 (1909).
150) J. Brann, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1168 (1918).
151) J. H. Walton, A. Brann, J. Americ. chem. Soc. **38**, 317 (1916).
152) A. Sabanejew, J. russ. Ges. (chem.) **21**, 515 (1889).
153) A. Dumanski, Koll. Z. **8**, 232 (1911).
154) H. Freundlich, E. Posnjack, Z. physik. Chem. **79**, 168 (1912).
155) H. Freundlich, Z. physikal. Chem. **75**, 245 (1911).
156) G. Bruni, N. Pappadá, Atti Linc. [5] **9**, I, 354 (1900).
157) A. Rosenheim, P. Müller, Z. anorg. Chem. **39**, 175 (1904).
158) W. Nernst, Z. physikal. Chem. **18**, 576 (1895).
159) W. A. Roth, Z. physikal. Chem. **43**, 556 (1903).
160) R. O. Herzog, H. Kudar, Z. physik. Chem. A **167**, 343 (1934).
161) G. Wiegner, C. E. Marshall, Z. physikal. Chem. A **140**, 1, 39 (1929).
162) v. Smoluchowski, Z. physikal. Chem. **92**, 129 (1917).
163) H. Müller, Koll. chem. Beih. **27**, 223 (1928).
164) W. Heller, Actualités scientifiques et industrielles (1934). G. Herrmann, Paris.
165) G. F. Hüttig, H. Kittel, Z. anorg. allgem. Chem. **199** 129 (1931).
166) P. Scherrer, H. Staub, Z. physikal. Chem. A **154**, 309 (1931).
167) W. Heller, Compt. rend. **198**, 1776 (1934).
168) Ehrenhaft, Ann. Phys. [4] **11**, 489 (1903).
169) R. Threlfall, Phil. Mag. [5] **38**, 445 (1894).
170) G. Lemoine, Ann. Chim. Phys. [6] **30**, 376 (1893).
171) B. E. Moore, Phys. Rev. **12**, 166 (1901).
172) A. Müller, Pogg. Ann. Ergzgs.Band **6**, 123, 262 (1874).
173) J. S. Anderson, Proc. Edinb. Soc. **33**, 35 (1912/13).
174) Th. Dreisch, Z. Phys. **40**, 718 (1927).
175) H. C. Jones, J. A. Anderson, Carnegie Inst. **110**, 59 (1909); Am. chem. J. **41**, 202 (1909).
176) A. Byk, H. Jaffe, Z. physik. Chem. **68**, 335 (1910).
177) G. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. **35**, 92 (1902).
178) R. A. Houstoun, Phys. Z. **14**, 427 (1913).
179) R. A. Houstoun, C. Cochrane, Proc. Edinb. Soc. **33**, 147 (1912/13).
180) R. A. Houstoun, Proc. Edinb. Soc. **33**, 156 (1912/13).
181) H. Zocher, Ultramikroskopie (in: Methodik der wiss. Biologie [Springer, Berlin]).
182) W. Spring, Bull. Acad. Belg. [3] **34**, 255 (1899).
183) D. Vorländer, Ber. chem. Ges. **46**, 189 (1913).
184) W. Bachmann, Z. anorg. allgem. Chem. **100**, 83 (1917).
185) A. Szegvari, Z. physik. Chem. **112**, 277 (1924).
186) A. Szegvari, Z. physik. Chem. **112**, 295 (1924).
187) H. Freundlich, H. Kroch, Z. physikal. Chem. **124**, 155 (1926).
188) A. Cotton, H. Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques (Paris 1906, Masson).
189) Abraham, Lemoine, Ann. Chim. Phys. [7] **20**, 280 (1900).
190) A. Cotton, Bull. Soc. Franc. de Physique (1906).
191) A. Cotton, C. r. **136**, 1657 (1903).
192) H. Zocher, Koll. Z. **37**, 336 (1925).
193) Verdet, Ann. Chim. Phys. [3] **52**, 147 (1858).
194) O. Schönrock, Z. Phys. **46**, 319 (1928).
195) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 615 (1885).
196) W. Stscheglajeff, Wied. Ann. **28**, 176 (1886).
197) H. E. J. G. Du Bois, Wied. Ann. **35**, 158 (1888).
198) H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. [5] **12**, 42, 53, 73, 76, 81 (1877).
199) L. R. Ingersoll, J. Am. opt. Soc. **6**, 678 (1922).
200) C. E. Richards, C. W. Roberts, Phil. Mag. [7] **3**, 779 (1927).
201) H. Freundlich, S. Loebmann, Z. physikal. Chem. A **139**, 368 (1928); Koll. Beih. **28**, 391 (1929).
202) H. Freundlich, H. Schuster, H. Zocher, Z. physikal. Chem. **105**, 119 (1923).
203) W. Kuhn, Z. physikal. Chem. A **161**, 1 (1932).
204) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Phil. Mag. [7] **5**, 769 (1928).

205) W. Heller, H. Zocher, Z. physikal. Chem. A **164**, 55 (1933).
206) W. Haller, Koll. Z. **61**, 26 (1932).
207) J. Boehm, Z. Krist. **68**, 567 (1928).
208) M. G. Foussereau, Ann. Chim. Phys. [6] **11**, 383 (1887).
208a) H. Zocher, Naturw. **13**, 1015 (1925).
209) H. Zocher, Zeitschr. physikal. Chem. **98**, 293 (1921).
210) P. Langevin, Le radium **7**, 249 (1910).
211) J. J. Larmor, Phil. Transact. **190** A, 236 (1898).
212) M. Born, Ann. Phys. [4] **55**, 177 (1918).
213) R. Gans, Ann, Phys. [4] **64**, 481 (1921).
214) G. Schikorr, Koll. Z. **52**, 25 (1930).
215) G. Malfitano, Koll. chem. Beih. **2**, 142 (1910).
216) G. Mie, Ann. Phys. [4] **25**, 377 (1908).
217) H. Blumer, Z. Physik **32**, 119 (1925).
218) H. Blumer, Z. Physik **38**, 304 (1926).
219) R. Gans, Ann. Phys. [4] **62**, 331 (1920).
220) R. Gans, Ann. Phys. [4] **76**, 29 (1925).
221) Ayres, Sorum, Journ. phys. Chem. **34**, 2826 (1930).
222) Sahlbom, Kollchem. Beih. **2**, 79 (1910).
223) Woudstra, Chem. Weekblad **5**, 622 (1908).
224) Mittra, Dhar, Journ. Indian chem. Soc. **9**, 315 (1932).
225) Chakravarty, Dhar, Koll. Z. **42**, 124 (1927).
226) Pauli, Matula, Koll. Z. **21**, 49 (1917).
227) Woudstra, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 73 (1911).
228) Dhar, Chakravarti, Z. anorg. Chem. **168**, 209 (1927); Koll. Z. **42**, 120 (1927); Dhar, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 237 (1927).
229) Fernau, Pauli, Koll. Z. **20**, 20 (1917).
230) Dhar, Ghosh, Koll. Z. **48**, 43 (1928).
231) Yoe, Freyer, Journ. phys. Chem. **30**, 1389 (1926).
232) Findlay, Shen, Journ. chem. Soc. **101**, 1459 (1912).
233) Geffcken, Z. physik. Chem. **49**, 297 (1904).
234) Findlay, Creighton, Journ. chem. Soc. **97**, 536 (1910).
235) Findlay, Howell, Journ. chem. Soc. **105**, 291 (1914).
236) Findlay, Harby, Z. Chem. Ind. Koll. **3**, 169 (1908).
237) Findlay, Williams, Journ. chem. Soc. **103**, 636 (1913).
238) Findlay, King, Journ. chem. Soc. **103**, 1170 (1913).
239) Findlay, Howell, Journ. chem. Soc. **121**, 1046 (1922).

Fe_2O_3-Aerosole

I. Koppel-Berlin

Wenn Gemische von $Fe(CO)_5$-Dampf und viel Luft mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht (Kohlebogenlampe) belichtet werden (5—6 Minuten), scheidet sich — wahrscheinlich nach $4\ Fe(CO)_5 + 13\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 20\ CO_2$ — Eisenoxyd in kolloider Verteilung ab (Jander, Winkel[382]).

Das Aerosol ist ziemlich „gleichteilig"; in den ersten 30 Minuten nach Herstellung nimmt die Teilchenzahl stark, später immer langsamer ab. Die Abhängigkeit des Teilchengewichtes der 60 Minuten alten Sole von der Konzentration ist durch Linie I von Fig. B 198 gegeben (untere Abszissenbezifferung).

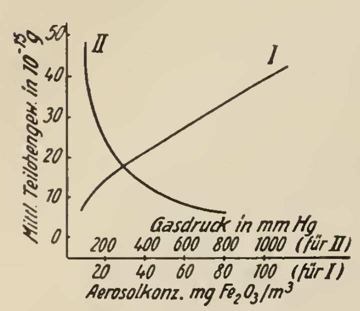


Fig. B 198. Mittl. Teilchengewicht von Fe_2O_3-Aerosolen in Abhängigkeit von Konz. (I) und Gasdruck (II).

Stellt man Sole aus Gemischen gleicher Mengen $Fe(CO)_5$ (6,6 mg Fe_2O_3/m^3) mit verschiedenen Mengen Luft, also bei verschiedenen Gasdrucken her, so wächst die Zahl der Teilchen dem Gasdruck proportional; das mittlere Teilchengewicht wird durch Kurve II von Fig. B 198 (obere Abszissenbezifferung) dargestellt.

Aus den anfangs ungeladenen Teilchen entstehen allmählich geladene Teilchen und zwar positive und negative in gleicher Zahl; der Ursprung dieser Ladungen ist unbekannt; nach etwa 2 Stunden sind ungefähr 80% der Teilchen geladen. Durch elektrische Entladungen hoher Spannung lassen sich sämtliche Teilchen positiv oder negativ laden; nach etwa 5 Stunden hat ungefähr $^1/_5$ der Teilchen die Ladung verloren, und der Rest besteht aus etwa gleichen Mengen positiver und negativer Teilchen, unabhängig von der Anfangsladung. Auf die Beständigkeit der Sole hat die Aufladung keinen Einfluß[382].

Hydrosole verschiedener Verbindungen

I. Koppel-Berlin

FeO-Sol

Bei der Zerstäubung von Eisen durch Lichtbogen in Gelatinelösung unter Luftausschluß entsteht ein grünes Sol, das nach Schmauß[65]) FeO enthält; es oxydiert sich leicht zu Fe_2O_3-Sol.

Fodor, Reifenberg[252]) konnten FeO in dialysiertem SiO_2-Sol peptisieren; die tiefgrüne Flüssigkeit wird durch Luft oder H_2O_2 schnell oxydiert.

Kolloide Eisensulfide

Die Angaben über kolloide Lösungen von Eisensulfid sind dürftig und unsicher; es steht nicht einmal fest, ob sie sich auf FeS oder Fe_2S_3 (s. S. B 300) beziehen oder ob beide Sulfide Kolloidlösungen geben können.

Literatur S. B 819.

Kondensationsverfahren. Sehr verdünnte Eisensalzlösungen geben mit H_2S und etwas NH_3 wenig haltbare Kolloidlösungen (Winssinger[25a]). Ein schwarzes Sol erhielt Casares[384]), als er einige Tropfen $FeSO_4$-Lösung in Na_2S-Lösung brachte, das Gemisch erhitzte und in viel Wasser goß. Grüne Kolloidlösungen gewannen de Koninck[69a]), Weinland[118]) und Casares[384]) durch Eintragen von $Fe^{\cdots}$-Lösung in überschüssige $(NH_4)_2S$- oder Na_2S-Lösung; der letzte auch durch Oxydation der erwähnten schwarzen Lösung mit Luft oder H_2O_2, sowie aus $Fe(OH)_3$ und NaHS oder aus $FeSO_4$ und Polysulfid beim schwachen Erhitzen. Konschegg, Malfatti[77a]) hatten die grünen Lösungen als echte Lösung eines Eisensulfides $FeS_x (x > 1)$ betrachtet; Casares[384]) fand im ausgeflockten Gel ein Verhältnis $Fe:S = 2:3$ und nimmt an, daß das Sulfid in Form von $Na_2Fe_2S_4$ in der Lösung enthalten sei. Eisensulfidsole erhielt Pinter[383]) auch, als er ein Lösungsgemisch von $Fe(CN)_6''''$ und $(NH_4)_2S_x$ (oder $(NH_4)HS + S$) stark belichtete oder eine dialysierte Kolloidlösung von basischem Fe^{III}-Arsenit mit H_2S oder $(NH_4)_2S$ behandelte.

Dispersionsverfahren. Erfahrungen bei der Analyse zeigen, daß gefälltes Eisensulfid beim Auswaschen grüne Kolloidlösungen liefert (Berzelius, Lehrb. [1. Aufl. 1826] II, 1, 365). Auch auf trockenem Wege (durch Schmelzen von Fe oder Fe_2O_3 mit Na_2S oder $Na_2CO_3 + S$) gewonnenes Sulfid geht bei wiederholter Behandlung mit Wasser zum kleinen Teil in grüne Kolloidlösung über, die nicht mehr als 0,07 g Fe/l enthält (Berg[86a]), Witt[188])). Konschegg, Malfatti[77a]) bestätigen, daß das aus $FeCl_3$ und $(NH_4)_2S$ gefällte Sulfid nach gehörigem Auswaschen in schwach alkalischem Wasser grün peptisierbar ist, betonen aber, daß FeS sich nicht löse. Hiernach würden die obigen Angaben sich auf schwefelreichere Sulfide (Fe_2S_3?) beziehen. Nach übereinstimmenden Angaben sind die grünen Lösungen nur sehr wenig beständig; es tritt alsbald Flockung ein, die auch durch Na_2S oder NH_4Cl erzielt werden kann; an Luft erfolgt Oxydation.

FeS-Sol mit Schutzkolloiden

Zur Darstellung wird mit Schutzkolloid versetzte Eisensalzlösung mit Na_2S oder $(NH_4)_2S$ gemischt.

Ein *Glycerinsol* hat Müller[62a]) erhalten; dunkelgrün, nur wenig haltbar, besonders bei höherer Konzentration.

Rohrzuckersol ist von Sabbatani[213]) für pharmakologische Zwecke dargestellt worden. Tiefschwarz, die anfangs mikroskopisch kaum sichtbaren Teilchen wachsen schnell, so daß bald — trotz sehr hoher Zuckerkonzentration — Flockung eintritt; gegen Oxydation ziemlich beständig.

Gelatinesol wurde ebenfalls für pharmakologische Zwecke von Sabbatani[205]) gewonnen. Das schwarze Sol ist am stabilsten bei 5% Gelatine und 0,05 Molen FeS/l; es erstarrt dann zwar bei Raumtemperatur, läßt sich aber wieder verflüssigen. Nach Ganguly, Dhar[194]) werden Koagulation und Oxydation durch starkes Licht beschleunigt.

Beim Eindiffundieren von $FeCl_3$-Lösung in (erstarrte) Ammoniumsulfidgelatine findet Schichtenbildung statt, während in Na_2S-haltiger Gelatine gleichmäßig verteilte Kolloidsuspensionen entstehen (Hausmann[62b])), vgl. auch Kusmenko[287]) und Dhar, Chatterji[233]).

Schwefelkies wurde von v. Hahn[233a]) unter Wasser durch den Lichtbogen zu einem ockergelben, wenig stabilem Sol geringer Konzentration zerstäubt.

Literatur S. B 819.

Ferriphosphat-Hydrosol

Positive Sole. Bei Zusatz von KH_2PO_4 zu einer $FeCl_3$-Lösung tritt erst dauernde Trübung ein, wenn wesentlich mehr als 1 Mol KH_2PO_4 auf 1 Mol $FeCl_3$ vorhanden ist (Varma, Prakash[371]); daher konnten Ghosh, Banerji[370]) und Prakash, Dhar[302]) durch Dialyse eines $FeCl_3$-KH_2PO_4-Lösungsgemisches $FePO_4$-Sol herstellen.

Das amorphe, gelbliche Ferriphosphat (s. S. B 349), auch Pyro- und Metaphosphat lassen sich durch $FeCl_3$- und $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung sowie durch HCl oder H_2SO_4 zu einem Sol peptisieren, das nach kurzer Dialyse wesentlich $FePO_4$ enthält, bei erschöpfender Dialyse zu einem Gel erstarrt (Schneider[30a]), Holmes, Rindfuß[156]), Holmes, Arnold[172])). Frische Präparate sind viel leichter peptisierbar als gealterte (Holmes, Fall[175])); bei zunehmender $FeCl_3$-Konzentration steigt die peptisierbare Menge stark an; Glycerin und Zucker erleichtern die Peptisierung, Harnstoff und Sulfation setzen sie herab (Varma, Prakash[371])).

Diese Phophatsole haben positiv geladene Teilchen[371]). Bei dialysierten Solen nimmt die Zähigkeit sowie deren Abhängigkeit vom Druck (s. S. B 831 u. B 865) mit dem Reinheitsgrad zu (Banerji, Ghosh[384a])). Nach KCl-Zusatz steigt die Zähigkeit stark an, und schließlich tritt Erstarrung zu einer roten klaren Gallerte ein[302]). Die Erstarrungszeit (s. Arsenatsol) ist von Elektrolyt- und Solkonzentration abhängig (Dube[385])). Ein ziemlich reines Phosphatsol mit 32,1 g Ferriphosphat und 0,433 g Cl/l erstarrte beim Erwärmen und wurde beim Abkühlen wieder flüssig; die diese Vorgänge begleitenden Änderungen von Zähigkeit, Leitvermögen und Stabilität sind von Ghosh, Bernerji[370]) gemessen worden.

Negative $FePO_4$-Sole werden erhalten, wenn die Peptisation mit NH_3 (Amine, Alkalihydroxyd) erfolgt: z. B. werden 5 g $FeCl_3$ in 100 g H_2O mit 40 g $(NH_4)_2HPO_4$ in 400 g H_2O gemischt und mit NH_3 bis zum schwachen Geruch versetzt (Sell[47a]), Holmes, Rindfuß[156]), Holmes, Arnold[172])). Dies Sol soll nach Schneider[30a]) bei der Dialyse ziemlich schnell Phosphorsäure verlieren, wonach also dann ein Phosphat-Oxyd-Sol vorliegen würde; nach längerer Dialyse entsteht rotes Gel[156]). Das NH_3-Sol ist braunrot, geschmacklos, neutral, trägt negative elektrische Ladung, wird durch Elektrolyte, auch $Fe(CN)_6''''$ geflockt und durch CNS′ nicht gefärbt[47a]).

Ferriarsenat-Hydrosol

Durch Mischen von KH_2AsO_4-Lösung mit überschüssiger $FeCl_3$-Lösung und längere Dialyse haben Prakash, Dube[372]) ein Ferriarsenatsol erhalten. Ganz ähnlich wie das Phosphat kann auch Ferriarsenat (vgl. S. B 358) durch $FeCl_3$- und $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen, durch HCl oder HNO_3 sowie durch NH_3, Amine, Alkalihydroxyd zu gelbroten bis roten Solen peptisiert werden (Grimaux[21]), Holmes, Rindfuß[156]), Holmes, Arnold[172])), wobei man zweckmäßig ein frisches Präparat verwendet, weil nach Alterung sehr viel höhere Mengen Peptisierungsmittel erfordert werden (Holmes, Fall[175])). Mit zunehmender $FeCl_3$-Konzentration steigt die peptisierbare Menge erheblich (Varma, Prakash[371])). Durch Dialyse können die Sole gereinigt werden; ein mit NH_3 hergestelltes, dialysiertes Sol hatte die Zusammensetzung $FeAsO_4 \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$[156]).

Die Peptisierung von Ferriarsenat wird durch Glycerin, Glykose begünstigt, während Harnstoff und SO_4'' sie herabsetzen[371]). Durch Zusatz von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium zu dem mit NH_3 hergestellten Sol und Eindampfen

Literatur S. B 819.

im Vakuum erhält man für pharmakologische Zwecke Eisenarsenatpräparate, die sich leicht wieder kolloid im Wasser lösen[47b]).

Eigenschaften: Die Ladung der Teilchen ist positiv, wenn die Peptisation durch $FeCl_3$, negativ, wenn sie durch NH_3 erfolgt ist. Konzentriertere Sole zeigen geringere Beständigkeit.

Für die Zähigkeit η eines Ferriarsenatsols (7,6 g/l) und deren Änderung bei Zusatz von 5 cm³ x n-$Al(NO_3)_3$-Lösung zu 20 cm³ Sol fanden Chakravarty, Dhar[245]) bei 23° ($\eta_{H_2O} = 0{,}00937$):

$x =$	0	0,001	0,002	0,004	0,01	0,02	0,04
$\eta \times 10^5 =$	1101	1080	1099	1103	1104	1121	1131

Die negativen Sole werden durch HCl, HNO_3 und Salze ausgeflockt, wobei die Wertigkeit des Kations maßgebend ist[156]).

Bei verlängerter Dialyse oder durch gewisse Elektrolytzusätze gehen die Sole in klare rote Gallerten über (Weiser, Bloxam[214]), Prakash, Dhar[302])). Die Zeit bis zur Gallertbildung (Θ) hängt bei Zusatz von KCl mit dessen Konzentration c durch die Gleichung $\log (1/\Theta) = 10{,}36 + 5{,}86 \log c$ zusammen (Prakash, Dube[372])). Über Zähigkeitsänderung bei Gallertbildung siehe Prakash, Dhar[302]).

Ferrimolybdat-Hydrosol

Bei Zusatz von MoO_4'' zu $FeCl_3$-Lösung entsteht ein Niederschlag, der aber wieder peptisiert wird, solange Überschuß von $FeCl_3$ vorhanden ist (1 Mol $FeCl_3$: $\sim$ 1 Mol K_2MoO_4).

Harnstoff oder SO_4'' erschweren, Glycerin erleichtert die Peptisation (Varma, Prakash[371])).

Die Ferrimolybdatsole zeigen erhebliche Zähigkeitszunahme mit der Zeit und erstarren schließlich zu Gallerten (Prakash, Dhar[302, 302a, 327])).

Ferriwolframat-Hydrosol

Sole von Ferriwolframat werden in ähnlicher Weise hergestellt wie Molybdatsole und zeigen auch ganz entsprechendes Verhalten[371, 302, 302a, 327]).

Ferriborat-Hydrosole

$FeCl_3$-Lösung wird mit Boraxlösung solange versetzt, wie die zuerst entstehende Fällung sich wieder peptisiert. Reinigung des Sols erfolgt durch lange Dialyse. Nach Zusatz von KCl steigt die Zähigkeit erheblich mit der Zeit und nach einigen Stunden tritt Gelatinierung ein[302, 302a]).

Literatur S. B 819.







